

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR
ELISABETE SUTO E APROVADO PELA COMISSÃO JULGADORA.



ANALISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

DAS

DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR

Elisabete Suto

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Campinas - 1991

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A minha mãe Anunciata,

aos meus irmãos

Luís Carlos, Osvaldo, Miriam e Marisa

e aos sobrinhos

Géssica, Ciro, Cinthya, Bruna,

César, Karen e Daniela.

Ao Norbert.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof.Dr. Roy Edward Bruns, pela orientação e amizade.
- Aos diretores e professores do Instituto de Química, pelas oportunidades concedidas durante a realização deste trabalho.
- À amiga Profa. Dra. Márcia M.C.Ferreira, pelo apoio, amizade, incentivo e colaboração durante o desenrolar da tese.
- Aos meus amigos Roney, Paolo, Pedro, Benício, Harley, Ieda, Néelson e tantos outros, pelo excelente ambiente de trabalho.
- Às minhas amigas Heidemarie, Susanne, Eliana, Mércia, Adriana, Cecília, Dila, Jenny, Cristina, Sônia e Déia, pela amizade dedicada.
- À todos os amigos que direta ou indiretamente colaboraram comigo neste trabalho.
- À Susanne e ao Norbert pelo apoio e pelos desenhos.
- Ao Valdir pela ajuda na formatação da tese.
- Às funcionárias da Secretaria de Pós-Graduação.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.

*Aprender é descobrir
aquilo que você já sabe.
Fazer é demonstrar que você o sabe.
Ensinar é lembrar aos outros
que eles sabem tanto quanto você.
Vocês são todos aprendizes,
fazedores, professores.*

Richard Bach

INDICE

página

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
CAPITULO 1	
INTRODUÇÃO	1
CAPITULO 2	
TENSORES POLARES	7
2.1. Introdução	7
2.2. Definições e Relações	8
2.3. Cálculo dos tensores polares experimentais	18
2.4. Cálculo dos tensores polares por orbitais moleculares ..	19
CAPITULO 3	
ANALISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	20
3.1. Introdução	20
3.2. Análise de componentes principais	22
3.2.1. Definição geométrica	22
3.2.2. Definição matemática	29
3.2.3. Método para calcular as componentes principais	30
CAPITULO 4	
REPRESENTAÇÃO DAS COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ELEMENTOS	
DO TENSOR POLAR. METODOLOGIA	33
4.1. Introdução	33
4.2. Obtenção das componentes principais dos elementos	
do tensor polar para uma dada espécie de simetria	36

CAPITULO 5

ESTIMANDO OS ERROS NOS ESCORES DAS COMPONENTES PRINCIPAIS ..	39
5.1. Introdução	39
5.2. Teoria geral de propagação de erros	39
5.3. Propagando os erros das intensidades para os escores ..	
das componentes principais	41

CAPITULO 6

A MOLECULA DE CLOROFÓRMIO	45
6.1. Introdução	45
6.2. Representação das componentes principais dos elementos	
do tensor polar para o clorofórmio	45
6.3. Cálculos	48
6.4. Resultados e discussões	49
6.5. Conclusões	58

CAPITULO 7

A MOLECULA DE BROMETO DE METILA	60
7.1. Introdução	60
7.2. Cálculos	62
7.3. Resultados e Discussões	63
7.4. Conclusões	68

CAPITULO 8

A MOLECULA DE FLUORETO DE METILA	70
8.1. Introdução	70
8.2. Cálculos	72
8.3. Resultados e discussões	74
8.4. Conclusões	83

CAPÍTULO 9

A MOLÉCULA DE FLUORETO DE METILENO	86
9.1. Introdução	86
9.2. Cálculos	87
9.3. Representação das componentes principais dos elementos do tensor polar de CH_2F_2 e CD_2F_2	88
9.4. Resultados e discussões	89
9.5. Conclusões	101

CAPÍTULO 10

CONCLUSÃO	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

APÊNDICE 1

MATRIZES DE DADOS DOS ELEMENTOS DO TENSOR POLAR	110
---	-----

APÊNDICE 2

ERROS ESTIMADOS NOS ESCORES DAS COMPONENTES PRINCIPAIS	119
--	-----

APÊNDICE 3

MATRIZES DOS ESCORES DAS COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ELEMENTOS DO TENSOR POLAR	122
--	-----

TABELAS

página

6.1. Intensidades integradas das bandas fundamentais para ...	
CHCl_3 e CDCl_3	49
6.2. Equações dos escores das componentes principais para ...	
as espécies de simetria A_1 e E do clorofórmio	50
6.3. Valores preferidos dos elementos do tensor polar e erros	
estimados para o clorofórmio	55
7.1. Intensidades absolutas de CH_3Br e CD_3Br em fase gasosa .	63
7.2. Equações das componentes principais para o brometo de ..	
metila	64
7.3. Valores dos elementos do tensor polar preferido para ...	
CH_3Br e CD_3Br e erros estimados	66
8.1. Intensidades e frequências harmônicas para o fluoreto ..	
de metila	71
8.2. Contribuições da Regra da Soma G	71
8.3. Geometria de equilíbrio e momento dipolar de equilíbrio	
para o fluoreto de metila	73
8.4. Definição das coordenadas de simetria para CH_3F e CD_3F .	73
8.5. Campo de força para o fluoreto de metila	73
8.6. Matriz L para o fluoreto de metila	73
8.7. Equações das componentes principais	79

8.8. Valores médios entre o par de análogos isotópicos	
preferido dos elementos do tensor polar experimental, ..	
dos obtidos da literatura e dos calculados por métodos .	
de orbitais moleculares <i>ab initio</i> e semi-empíricos e os	
erros estimados, em unidades atômicas, para a espécie .	
de simetria A_1	84
8.9. Valores médios entre o par de análogos isotópicos	
preferido dos elementos do tensor polar experimental, .	
dos tensores experimentais da literatura, dos tensores	
calculados por métodos de orbitais moleculares <i>ab initio</i>	
e semi-empíricos e erros estimados, em unidades atômicas,	
para a espécie de simetria E	85
9.1. Equações dos escores das componentes principais para ...	
os elementos do tensor polar de CH_2F_2 e CD_2F_2	90
9.2. Valores dos elementos do tensor polar para CH_2F_2 e CD_2F_2	
experimentais preferidos e calculados por métodos de ...	
orbitais moleculares	93
9.3. Derivadas dipolares médias e cargas efetivas para os ...	
conjuntos de sinais preferido e alternativo de CH_2F_2 e .	
os valores preditos pelo modelo de eletronegatividade ...	101

FIGURAS

página

3.1. Matriz de dados, X . O elemento x_{ki} corresponde ao valor da variável i para a amostra k	20
3.2. Representação gráfica dos pontos relativos à k -ésima e à j -ésima amostras, com variáveis $(1, 2, \dots, 1, \dots, p)$, para as três primeiras variáveis	21
3.3. Representação do conjunto de pontos pelo seu ponto médio	23
3.4. Reta representando a primeira componente principal, que modela os dados, no sentido dos mínimos quadrados, passando por \bar{x} . Projetando o ponto k nesta reta, encontramos a distância t_{k1} de \bar{x}	25
3.5. A segunda componente principal, CP_2 , é uma reta que ... passa pelo ponto \bar{x} , perpendicular à CP_1 e que contém a maior variância restante	27
6.1. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais dos dados do tensor polar para a espécie de simetria A_1 de $CHCl_3$ e $CDCl_3$	53
6.2. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais dos dados do tensor polar para a espécie de simetria E de $CHCl_3$ e $CDCl_3$	57
7.1. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais dos dados do tensor polar para a espécie de simetria A_1 de CH_3Br e CD_3Br	65

7.2. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes	
principais dos dados do tensor polar para a espécie de	
simetria E de CH_3Br e CD_3Br	67
8.1. Definição das coordenadas internas e dos eixos	
cartesianos para o fluoreto de metila	74
8.2. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes	
principais dos dados do tensor polar para a espécie de	
simetria A_1 , com intensidades RNO, para o fluoreto de	
metila	77
8.3. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes	
principais dos dados do tensor polar para a espécie de	
simetria A_1 , com intensidades KS, para o fluoreto de	
metila	78
8.4. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes	
principais dos dados do tensor polar para a espécie de	
simetria E, com intensidade RNO, para o fluoreto de	
metila	81
8.5. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes	
principais dos dados do tensor polar para a espécie de	
simetria E, com intensidades KS, para o fluoreto de	
metila	82
9.1. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes	
principais para a espécie de simetria B_1 dos elementos	
do tensor polar do fluoreto de metileno	91

9.2. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais para a espécie de simetria B_2 dos elementos do tensor polar para o fluoreto de metileno	95
9.3. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais para a espécie de simetria A_1 dos elementos do tensor polar para o fluoreto de metileno	96
9.4. Gráfico dos escores das primeira e terceira componentes principais para a espécie de simetria A_1 dos elementos do tensor polar para o fluoreto de metileno	98
9.5. Gráfico dos escores das primeira e quarta componentes principais para a espécie de simetria A_1 dos elementos do tensor polar do fluoreto de metileno	99

RESUMO

TÍTULO: ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR

AUTORA: Elisabete Suto

ORIENTADOR: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

INSTITUIÇÃO: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154

13081 - Campinas - SP - Brasil

A redução dos dados de intensidade vibracional em fase gasosa é freqüentemente impedida pela ambigüidade nos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais. O esquema gráfico proposto, baseado na análise de componentes principais, da qual resulta naturalmente a redução da dimensionalidade do problema estudado, mostrou-se uma ferramenta muito útil no estudo destas ambigüidades. Representações gráficas bidimensionais aproximam a orientação espacial de todas as possíveis combinações de sinais para todas as moléculas isotopicamente relacionadas, bem como suas posições relativas a valores ~~do~~ ^{os} calculados. Conflitos aparentes entre diferentes critérios para atribuição dos sinais podem ser analisados graficamente permitindo decisões mais seguras acerca dos sinais das derivadas. Além disso, o impacto destas ambigüidades nos sinais, nos dados de tensor polar, pode ser medido pelas variâncias associadas às componentes principais que discriminam entre os sinais destas derivadas. Em geral, não podemos determinar o sinal das derivadas obtidas usando intensidades fracas; entretanto, a vantagem nesta situação é que podemos considerar todas as alternativas de conjuntos de sinais indeterminados como estimativas de valores do tensor polar verdadeiro. Procedimentos análogos aos apresentados para os pares de moléculas relacionadas isotopicamente $\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$, $\text{CH}_3\text{Br}/\text{CD}_3\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{F}/\text{CD}_3\text{F}$ e $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{F}_2$, podem ser feitos com qualquer outro par de análogos isotópicos de mesma simetria, tornando mais simples a análise de intensidades vibracionais.

ABSTRACT

TITLE: PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS OF DIPOLE MOMENT DERIVATIVES

AUTHOR: Elisabete Suto

SUPERVISER: Prof.Dr. Roy Edward Bruns

INSTITUTION: Instituto de Quimica - UNICAMP

Caixa Postal 6154

13081 - Campinas - SP - Brasil

The use of principal components as a basis for a graphical procedure to analyse polar tensor data is proposed. Molecular orbital and experimental polar tensor data for all possible sign combinations of the dipole moment derivatives with respect to normal coordinates of $\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$, $\text{CH}_3\text{Br}/\text{CD}_3\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{F}/\text{CD}_3\text{F}$ and $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{F}_2$ are represented graphically as principal component scores facilitating sign selection. The graphs are particularly useful in analyzing apparent conflicts in $\partial p/\partial Q_i$ sign choices based on the isotopic invariance criterion and molecular orbital results. The numerical impacts of the individual sign ambiguities of the $\partial p/\partial Q_i$ on the polar tensor data are measured by the variances associated with the principal components. Assuming that $\partial p/\partial Q_i$ sign sets with indeterminate signs provide replicated results for the polar tensor elements, their errors are estimated and compared with errors obtained previously by propagating intensity uncertainties through the polar tensor equations. Particularly, the sign combination selected as the correct one for $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{F}_2$ in this study leads to polar tensor invariant values in excellent agreement with those predicted by a recently proposed electronegativity model.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

O estudo de intensidades vibracionais no infravermelho tem desempenhado um papel importante na investigação e elucidação das estruturas eletrônicas nas moléculas. Ao vibrarem, as moléculas são deformadas causando mudanças nas densidades eletrônicas das ligações individuais. Quando a radiação infravermelha é absorvida por uma molécula, a intensidade de absorção está relacionada ao modo pela qual as cargas eletrônicas se distribuem durante as vibrações moleculares. As intensidades das bandas fornecem, portanto, informações a respeito da redistribuição da carga eletrônica nas moléculas, causada por movimentos de seus núcleos. Para que as intensidades se refiram às moléculas individuais e possa ser dada esta interpretação aos seus valores experimentais, as intensidades devem ser medidas na fase gasosa, onde as interações intermoleculares podem ser desprezadas. Um dos aspectos fundamentais para um estudo bem sucedido é a exatidão com que são feitas as medidas experimentais, o que não é uma tarefa simples, apesar dos avanços tecnológicos. Bandas superpostas, interações entre modos vibracionais e outros empecilhos de origem experimental podem impedir medidas confiáveis e disponíveis para várias espécies isotópicas. Além destas, existem as dificuldades de origem teórica, como a hipótese de aproximação biarmônica, que nem sempre pode ser considerada válida, suposta nos modelos que reduzem dados experimentais em

parâmetros moleculares.

Supondo que a hipótese da aproximação biarmônica é válida, então a intensidade integrada da i -ésima banda fundamental no infravermelho é proporcional ao quadrado da derivada do vetor momento dipolar em relação à i -ésima coordenada normal da molécula, em sua geometria de equilíbrio⁽⁴⁾:

$$A_i = (N_o \pi / 3c^2) d_i \left| \partial p / \partial Q_i \right|^2, \quad (1.1)$$

onde N_o , c e d_i são, respectivamente, o número de Avogadro, a velocidade da luz e a degenerescência do i -ésimo modo normal de vibração. Efetuando a divisão A_i/d_i em todas as bandas, obteremos um conjunto de tantas intensidades quanto o número total de coordenadas normais de vibração que, quando a molécula vibra segundo qualquer uma delas, causam modificações no momento dipolar molecular. Então, A_i será, na verdade, $A_i/d_i = (N_o \pi / 3c^2) \left| \partial p / \partial Q_i \right|^2$.

O módulo da derivada do momento dipolar em relação à i -ésima coordenada normal pode ser obtido diretamente de uma quantidade observável e usado para obter informações úteis sobre o comportamento das cargas elétricas na molécula, durante o movimento vibracional e para calcular parâmetros moleculares úteis na previsão de intensidades de moléculas similares, tais como os tensores polares atômicos⁽²⁾ e os parâmetros eletro-óticos⁽⁹⁾.

Infelizmente, somente o valor absoluto da derivada do momento dipolar é conhecido; seu sinal não pode ser determinado pela equação (1.1). Para uma molécula com n modos ativos no infravermelho, deve-se escolher um entre 2^n diferentes conjuntos de sinais para reduzir intensidades medidas no laboratório em parâmetros moleculares⁽⁴⁾. A determinação dos sinais das derivadas

do momento dipolar em relação às coordenadas normais tem sido um dos mais sérios e importantes problemas no estudo de intensidades no infravermelho nas últimas décadas^(5,6).

Até 1970, a interpretação dos dados de intensidade (isto é, a relação entre os deslocamentos atômicos e as mudanças no momento dipolar) foi severamente limitada tanto pelas incertezas nas coordenadas normais, quanto pelas ambigüidades nos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais⁽⁵⁾. Um forte avanço em dinâmica intramolecular e, em particular, em análise roto-vibracional nas décadas de 60 e 70 levou a constantes de força e coordenadas normais mais confiáveis ao incluir o uso de outros tipos de dados vibracionais como as interações de Coriolis. Estes novos dados também ajudam na determinação dos sinais das derivadas dipolares. Além disso, já na década de 60, cálculos quânticos de estrutura eletrônica mostraram ser capazes de fornecer os sinais das derivadas dipolares. Todos estes avanços, juntamente com métodos experimentais modernos que são capazes de fornecer intensidades com exatidão de 1 a 2%⁽⁷⁾, levaram ao que Crawford⁽⁵⁾ descreveu como um "renascimento" da espectroscopia vibracional na última década.

Ainda assim, para muitas moléculas, mesmo após estudos intensivos, pode ser difícil escolher a combinação correta de sinais para as derivadas dipolares baseando-se unicamente em dados experimentais. Os cálculos teóricos podem ajudar a resolver algumas destas dificuldades. Cálculos usando métodos semi-empíricos a nível CNDO e métodos *ab initio* a nível HF, em geral, fornecem corretamente os sinais das derivadas do momento

dipolar, apesar de, para reproduzir corretamente as intensidades experimentais, serem necessários cálculos mais refinados^(8 a 10).

As ambigüidades nos sinais das derivadas dipolares para moléculas contendo o átomo de hidrogênio podem ser eliminadas, na maioria dos casos, com a combinação da regra da invariância isotópica, com a análise de interações de Coriolis e com a ajuda de cálculos teóricos de orbitais moleculares^(4,11).

As intensidades absolutas no infravermelho e o momento de transição são geralmente interpretados em termos de tensores polares atômicos, isto é, em termos das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas Cartesianas⁽²⁾. O grupo de pesquisa a que pertencemos, desde longa data^(17,18,27,32,33,34), dedica-se à interpretação destes tensores, por meios mecânico-quânticos, e, mais recentemente, à estudos quimiométricos⁽²⁴⁾. Propomos resolver as ambigüidades de sinais, usando representações gráficas das componentes principais^(12,13) dos elementos do tensor polar⁽²⁾, unindo, desta forma, os campos estudados pelo grupo. Este método de seleção dos sinais é feito por um esquema gráfico, projetado para representar os valores dos elementos do tensor polar, como uma função dos sinais atribuídos às derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais. Esta representação gráfica inclui também a comparação entre os possíveis valores experimentais do tensor polar com valores calculados por métodos de orbitais moleculares.

Utilizamos intensidades experimentais, geometrias experimentais, campos de força e coordenadas normais da literatura, escolhidos entre os mais recentes e confiáveis, para o

cálculo dos tensores polares experimentais das moléculas estudadas, com todas as combinações de sinais possíveis. Devido à simetria das moléculas estudadas, foi possível dividir o estudo de cada uma nas devidas espécies de simetria a que pertenciam. Para cada espécie de simetria, os tensores polares foram submetidos à transformação de componentes principais e, graficamente, foram determinados os possíveis conjuntos de sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais, pela invariância isotópica e pela comparação com valores de orbitais moleculares.

A seleção dos sinais pode ser feita tanto usando as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas de simetria, como usando as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas cartesianas atômicas (tensores polares). A vantagem da primeira é que a dimensionalidade do problema é mais baixa, mas existe o problema de ambigüidade nas correções rotacionais necessárias, quando utilizamos coordenadas de simetria. Os elementos do tensor polar, ao contrário, são bem definidos e facilmente calculados. Entretanto, a dimensionalidade do problema quando utilizamos tensores polares é maior. Aplicando a análise de componentes principais este problema é minimizado. Na realidade, os elementos que o tensor polar teria "a mais" são linearmente dependentes de outros elementos, de tal forma que estes podem ser reduzidos ao mesmo número de elementos que teríamos usando as derivadas em relação às coordenadas de simetria⁽¹⁴⁾.

O formalismo fundamental dos tensores polares é dado no Capítulo 2. A análise de componentes principais é apresentada no

Capítulo 3. No Capítulo 4 é fornecida a metodologia para a aplicação da análise de componentes principais aos elementos do tensor polar molecular. No Capítulo 5 mostramos como os erros nos tensores polares foram propagados nos resultados de análise de componentes principais. Nos Capítulos 6, 7, 8 e 9 estão as aplicações usando o procedimento relatado para os grupos de análogos isotópicos, $\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$, $\text{CH}_3\text{Br}/\text{CD}_3\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{F}/\text{CD}_3\text{F}$ e $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{F}_2$, mostrando a utilidade desta metodologia na interpretação de espectros no infravermelho.

Em resumo, os principais objetivos desta tese são, em primeiro lugar, utilizar a análise de componentes principais como uma ferramenta, para facilitar o estudo dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais. A redução da dimensionalidade nos problemas multivariados resulta naturalmente desta análise, permitindo estudos gráficos em baixa dimensão dos valores dos tensores polares, para todas as possíveis combinações de sinais das derivadas dipolares. Em segundo, medir os impactos numéricos das ambigüidades nos sinais de cada derivada sobre os dados do tensor polar, pelas variâncias associadas com as componentes principais. Em terceiro, estudar a influência dos erros nas medidas experimentais na determinação dos sinais. Além disso, comparar os resultados experimentais obtidos com valores calculados por métodos de orbitais moleculares e por fim, com resultados obtidos de modelos de eletronegatividade para intensidades vibracionais de metanos substituídos.

CAPÍTULO 2

TENSORES POLARES

2.1. Introdução

O método dos tensores polares foi introduzido na década de 60 por Morcillo e colaboradores^(15,16) e reformulado na década de 70 por Person e Newton⁽²⁾, que perceberam sua grande utilidade. Estes últimos reaperentaram o método de um modo mais sistemático, o que permitiu transformar a interpretação das intensidades numa rotina que independe da molécula estudada. Adotamos, neste trabalho, o formalismo proposto por Person e Newton.

Cada substância em fase gasosa apresenta um tensor característico. O tensor polar molecular pode ser dividido em N tensores polares atômicos, onde N representa o número de átomos que a molécula contém. Um tensor polar atômico (TPA) é uma matriz quadrada de terceira ordem. Seus elementos são derivadas das componentes do vetor momento dipolar molecular, p , em relação às componentes do vetor deslocamento do átomo α considerado, $\Delta r_\alpha = r_\alpha - r_\alpha^0$, onde r_α^0 é o vetor posição deste átomo no equilíbrio. Se $\lambda = x, y$ ou z , as componentes p_x , p_y e p_z de p podem ser genericamente representadas por p_λ . Do mesmo modo, se $r = x, y$ ou z , as componentes x_α , y_α e z_α do vetor r_α podem ser representadas por $r_{\alpha r}$. Como r_α^0 é constante, as derivadas em relação às componentes de Δr_α são iguais às derivadas em relação às componentes de r_α . Com este formalismo, o tensor polar do átomo α pode ser escrito

como ⁽²⁾:

$$P_x^{(\omega)} = \begin{bmatrix} \partial p_x / \partial x_\alpha & \partial p_x / \partial y_\alpha & \partial p_x / \partial z_\alpha \\ \partial p_y / \partial x_\alpha & \partial p_y / \partial y_\alpha & \partial p_y / \partial z_\alpha \\ \partial p_z / \partial x_\alpha & \partial p_z / \partial y_\alpha & \partial p_z / \partial z_\alpha \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

ou,

$$P_x^{(\omega)} = \begin{bmatrix} P_{xx}^{(\omega)} & P_{xy}^{(\omega)} & P_{xz}^{(\omega)} \\ P_{yx}^{(\omega)} & P_{yy}^{(\omega)} & P_{yz}^{(\omega)} \\ P_{zx}^{(\omega)} & P_{zy}^{(\omega)} & P_{zz}^{(\omega)} \end{bmatrix}$$

Cada linha do tensor polar atômico é formada pelas componentes do vetor gradiente de uma das componentes do vetor momento dipolar da molécula, p , em relação ao deslocamento do átomo α e cada coluna é constituída pelas componentes do tensor $\partial p / \partial r_{\alpha\tau}$. Portanto, fisicamente, podemos definir um tensor polar atômico como uma matriz, cujos elementos, $\partial p_\lambda / \partial r_{\alpha\tau}$, informam as razões entre as variações das componentes do momento dipolar e os deslocamentos do átomo α que produzem estas variações, quando a molécula está em sua geometria de equilíbrio.

2.2. Definições e Relações

Os coeficientes de absorção integrados, ou intensidades A_i ou Γ_i , relativos a cada banda i do espectro infravermelho de uma substância no estado gasoso, são obtidos experimentalmente usando-se a lei de Beer ou Beer-Lambert ^(1,17,18):

$$A_i = \frac{1}{nl} \int_{\text{banda } i} \ln(I_0/I) dv \quad (2.2)$$

$$\Gamma_i = \frac{1}{nl} \int_{\text{banda } i} \ln(I_0/I) d\nu \approx A_i / \nu_i \quad (2.3)$$

onde n é a concentração molar de moléculas do absorvente na amostra, l é o comprimento do caminho que a radiação percorre no meio absorvente, ν é a frequência absorvida e I_0 e I são, respectivamente, a energia incidente e a energia restante após a absorção. As integrais são calculadas sobre a faixa de frequências correspondentes à banda i e ν_i é a frequência na origem da banda i .

Na aproximação harmônica, a intensidade de cada banda i pode ser associada ao quadrado do módulo da derivada do vetor momento dipolar molecular, p , em relação à coordenada normal de vibração relativa à essa banda, Q_i . Quando a banda i tem degeneração d_i , existem d_i coordenadas normais de vibração Q_{ij} , $j = 1, 2, \dots, d_i$, mas os módulos das derivadas $\partial p / \partial Q_{ij}$ independem do valor de j , embora as direções dos vetores sejam diferentes. Por isto, para bandas degeneradas podemos escrever:

$$|\partial p / \partial Q_i| = |\partial p / \partial Q_{i1}| = |\partial p / \partial Q_{i2}| = \dots = |\partial p / \partial Q_{id_i}|$$

e a expressão matemática que relaciona A_i com os valores absolutos de $\partial p / \partial Q_i$ fica:

$$A_i = \frac{N_0 \pi}{3c^2} d_i \frac{\nu_i}{\omega_i} \left| \partial p / \partial Q_i \right|^2, \quad (2.4)$$

onde $(N_0 \pi / 3c^2)$ é uma constante, que contém o número de Avogadro N_0 , e a velocidade da luz, c ; ν_i é a frequência fundamental que produz a banda i e ω_i é a frequência harmônica associada a todos os modos de vibração Q_{ij} relativos a esta banda. A razão ν_i / ω_i é, em geral, aproximadamente igual à unidade. Dividindo A_i por d_i , obtemos d_i

intensidades com um mesmo valor $A_i/d_i = (N_o \pi / 3c^2) |\partial p / \partial Q_i|^2$. Efetuando tal divisão em todas as bandas, obtemos um conjunto de tantas intensidades quanto o número total de coordenadas normais de vibração que, quando a molécula se move segundo qualquer delas, causam modificações no momento dipolar molecular.

Cada uma destas intensidades obedece à relação:

$$A_i = (N_o \pi / 3c^2) |\partial p / \partial Q_i|^2 \quad (2.5)$$

que fornece apenas o módulo da derivada do momento dipolar em relação às coordenadas normais. Mas, para moléculas com suficiente simetria, a variação de qualquer uma de suas coordenadas normais modifica no máximo uma única componente do vetor p , ou seja, a direção do vetor $\partial p / \partial Q_i$ é paralela a um eixo de coordenada λ , $\lambda = x, y$ ou z , e como não sabemos o sentido, este é designado por $\sigma_{\lambda i} = +1$ ou -1 . As derivadas podem ser escritas sob a forma $\partial p / \partial Q_i = \sigma_{\lambda i} (\partial p_{\lambda} / \partial Q_i)$.

O conjunto destas derivadas pode ser representado por meio de uma matriz P_{α} , com três linhas, uma para cada componente λ do vetor momento dipolar, p , e m colunas, uma para cada coordenada normal, ou seja, $m = (3N - 6)$, ou $m = (3N - 5)$ no caso de moléculas lineares, onde N é o número de átomos na molécula. O elemento na linha λ e na coluna i da matriz P_{α} será portanto $(P_{\alpha})_{\lambda i} = \sigma_{\lambda i} (\partial p_{\lambda} / \partial Q_i)$. A matriz P_{α} total, $3 \times m$, será:

$$P_{\alpha} = \begin{bmatrix} \sigma_{x1} |\partial p_x / \partial Q_1| & \sigma_{x2} |\partial p_x / \partial Q_2| & \dots & \sigma_{xm} |\partial p_x / \partial Q_m| \\ \sigma_{y1} |\partial p_y / \partial Q_1| & \sigma_{y2} |\partial p_y / \partial Q_2| & \dots & \sigma_{ym} |\partial p_y / \partial Q_m| \\ \sigma_{z1} |\partial p_z / \partial Q_1| & \sigma_{z2} |\partial p_z / \partial Q_2| & \dots & \sigma_{zm} |\partial p_z / \partial Q_m| \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

Esta matriz contém tantas colunas nulas quantas coordenadas normais de vibração que não influenciam o momento dipolar e, além

disso, para moléculas com simetria razoável, cada coluna terá no máximo um elemento não nulo.

As coordenadas normais são relacionadas às m coordenadas de simetria interna por⁽¹⁹⁾:

$$S = L Q \quad \text{ou} \quad Q = L^{-1} S \quad (2.7)$$

onde S e Q são os vetores coluna das coordenadas S_j e Q_i , e L é a matriz quadrada de ordem m de transformação das coordenadas normais, sendo L^{-1} sua inversa. Então, podemos escrever a matriz $3 \times m$ das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas de simetria P_S , como:

$$P_S = P_Q L^{-1} \quad \text{ou} \quad P_Q = P_S L \quad (2.8)$$

Entretanto, afirmar o quanto uma molécula se move segundo determinada ou determinadas coordenadas de simetria ou coordenadas normais, não é suficiente para definir de modo completo o movimento molecular. O vetor p é definido em relação a um sistema de eixos fixos no espaço e os elementos de P_Q e P_S são derivadas das componentes de p , segundo este sistema de eixos. Para que os valores dos elementos destas matrizes sejam bem definidos, é necessário que os movimentos moleculares que produzem variações em p sejam bem determinados em relação a este sistema de eixos cartesianos. Para tanto, é suficiente juntar ao conjunto das coordenadas normais ou de simetria, as condições de Eckart⁽²⁰⁾, discutidas mais adiante.

O método dos tensores polares transforma P_S numa nova matriz P_R , cujos elementos são derivadas das componentes do vetor momento dipolar molecular, p , em relação às coordenadas internas R_k . O elemento na linha λ e coluna k da matriz P_R é

$$(P_R)_{\lambda k} = \partial p_{\lambda} / \partial R_k.$$

As coordenadas de simetria são combinações lineares das coordenadas internas, através da expressão⁽¹⁹⁾

$$S = U R \quad (2.9)$$

A matriz U nos permite relacionar P_R e P_S por meio da equação:

$$P_R = P_S U \quad (2.10)$$

A equação (2.10) mostra que P_R apresenta sempre três linhas, uma para cada componente do vetor p , e tantas colunas quantas as coordenadas internas (no mínimo m). A partir de (2.8) e (2.10) chegamos à:

$$P_R = (P_{\alpha} L^{-1}) U = P_{\alpha} (L^{-1} U) \quad (2.11)$$

Pela equação (2.11), verificamos que os elementos de P_R são combinações lineares dos elementos de P_{α} . Isto indica que os movimentos a que estas derivadas se referem não modificam os momentos linear e angular da molécula, ou seja, estas derivadas subentendem movimentos que são definidos de modo completo por meio das condições de Eckart.

A partir de P_R , o método dos tensores polares calcula a matriz P_x , que é o tensor polar molecular. Seus elementos são derivadas $\partial p_{\lambda} / \partial x_i$. Os elementos do vetor x são as variações das coordenadas cartesianas de todos os núcleos em relação ao sistema de eixos fixo no espaço. O número de elementos em x é $3N$. Na construção deste vetor é conveniente utilizar um ordenamento estabelecido na disposição de seus elementos. Por isto, numeramos inicialmente os núcleos de 1 a N . Para cada núcleo α , dispomos suas três variações de coordenadas cartesianas na ordem Δx_{α} , Δy_{α} e Δz_{α} . Em seguida, x é construído enfileirando, segundo a sequência

de numeração dos núcleos, os N conjuntos de três elementos.

A relação de R com x é feita através da matriz $B^{(19)}$, que apresenta $(m+s)$ linhas e $3N$ colunas:

$$R = B x \quad (2.12)$$

onde s é o número de coordenadas internas redundantes, e a matriz B que conterà as s linhas que serão combinações lineares das m linhas independentes, é a mesma matriz B definida por Wilson⁽¹⁹⁾.

Usando as equações anteriores, chega-se à:

$$S = (U B) x \quad \text{e} \quad Q = (L^{-1} U B) x,$$

podemos observar aqui que o número de coordenadas normais ou de simetria não é suficiente para determinar os elementos de x .

Os valores das matrizes P_Q , P_S e P_R são bem determinados porque, na verdade, as constantes de movimento representadas pelas condições de Eckart estão subentendidas. Porém, quando desejamos transformar Q , S ou R em x , estas condições precisam ser explicitadas. Seja ρ um vetor, cujas componentes são as $(3N-m)$ condições de Eckart; então,

$$\rho = \beta x. \quad (2.14)$$

A matriz β fornece os coeficientes das combinações lineares de elementos de x , que produzem as constantes de movimento ρ_i , contendo $(3N-m)$ linhas e $3N$ colunas.

As equações (2.13) e (2.14) podem ser sintetizadas como

$$\begin{bmatrix} -R \\ \rho \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -B \\ \beta \end{bmatrix} x \quad (2.15)$$

Desprezando-se as s coordenadas internas redundantes, o vetor no lado esquerdo da expressão (2.15) apresenta $3N$ elementos, enquanto que a matriz formada pela superposição de B e β é uma matriz

quadrada de ordem $3N$, cujas linhas são todas independentes. Da mesma forma,

$$\left[\frac{S}{\rho} \right] = \left[-\frac{U B}{\beta} \right] x \quad \text{e} \quad (2.16)$$

$$\left[\frac{Q}{\rho} \right] = \left[-\frac{L^{-1} U B}{\beta} \right] x \quad (2.17)$$

Utilizando a equação (2.15), podemos calcular o valor da matriz P_X a partir de P_R :

$$P_X = P_R B + P_\rho \beta \quad (2.18)$$

onde P_ρ é uma matriz retangular com três linhas e $(3N-m)$ colunas, cujos elementos são as derivadas das componentes do momento dipolar em relação às condições de Eckart, $\partial p_\lambda / \partial \rho_i$. Como uma translação da molécula neutra não muda o momento dipolar da molécula, $\partial p_\lambda / \partial \rho_i$ é nulo para ρ_i , $i = 1, 2$, e 3 , que representam as translações ao longo dos eixos x , y e z ; para as três rotações ($i = 4, 5$ e 6) em torno dos eixos principais de inércia (paralelos à x , y e z), podemos usar a relação de Biarge, Herranz e Morcillo⁽¹⁵⁾:

$$P_\rho = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & p_z^0 / I_y^{1/2} & -p_y^0 / I_z^{1/2} \\ 0 & 0 & 0 & -p_z^0 / I_x^{1/2} & 0 & p_x^0 / I_z^{1/2} \\ 0 & 0 & 0 & p_y^0 / I_x^{1/2} & -p_x^0 / I_y^{1/2} & 0 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

A equação (2.18) pode, então, ser escrita:

$$P_X = P_{XV} + P_{XR}, \quad (2.20)$$

onde,

$$P_{XV} = P_Q L^{-1} U B \quad \text{e} \quad (2.21)$$

$$P_{XR} = P_\rho \beta \quad (2.22)$$

O tensor polar molecular P_X é uma matriz que apresenta

sempre três linhas e $3N$ colunas. Cada linha refere-se a uma das três componentes do vetor momento dipolar molecular, na mesma ordem das linhas da matriz P_α . Cada coluna corresponde a uma coordenada cartesiana de um dos átomos da molécula, na mesma ordem das linhas do vetor coluna x . Os elementos de P_{xy} referem-se a movimentos que incluem rotações e translações moleculares, além do deslocamento de um átomo segundo uma das três coordenadas cartesianas. Os elementos de P_{xr} são combinações lineares dos elementos de P_ρ . Seus valores representam as razões entre as variações do momento dipolar, devidas à mudanças no momento angular da molécula e às modificações de coordenadas cartesianas que produzem estas mudanças, podendo-se interpretar P_{xr} como a correção rotacional em coordenadas cartesianas. Os elementos de P_{xr} são únicos, dependentes apenas das massas atômicas, da geometria e do momento dipolar da molécula em equilíbrio, já que as coordenadas X_i determinam de modo completo o movimento molecular. Os elementos das matrizes P_α , P_S e P_R são bem determinados, porque os valores de seus elementos subentendem que o momento angular da molécula é constante, já que a equação da qual são obtidos baseia-se nesta hipótese e, portanto, dependem das constantes de movimento utilizadas.

Por causa do ordenamento adotado ao construir o vetor coluna x , P_x pode ser considerado uma justaposição de N tensores polares atômicos, cada um constituindo-se numa matriz quadrada de terceira ordem, como definida na equação (2.1) e:

$$P_x = (P_x^{(1)} | P_x^{(2)} | \dots P_x^{(\infty)} \dots | P_x^{(N-1)} | P_x^{(N)}) \quad (2.23)$$

Os tensores polares atômicos, que formam desta maneira o tensor

polar molecular, podem ser interpretados de forma completamente independente um do outro.

Lembramos ainda que os tensores polares atômicos apresentam muitas propriedades interessantes⁽²⁾. Uma delas, aplicável a moléculas neutras e útil na verificação dos cálculos é:

$$\sum_{\alpha} P_x^{(\alpha)} = 0 \quad (2.24)$$

Esta expressão é consequência do princípio de conservação de carga e mostra que a soma das variações de p devidas a iguais deslocamentos de todos os átomos da molécula é nula. Isto é evidente, uma vez que tal movimento corresponde a uma translação da molécula como um todo.

Outra propriedade interessante do tensor polar atômico é que este é invariante, dentro da aproximação de Born Oppenheimer, à substituição isotópica dos átomos da molécula (por exemplo, a substituição dos átomos de hidrogênio por átomos de deutério), já que tanto o momento dipolar, p , como as coordenadas cartesianas atômicas são invariantes à este tipo de substituição. Esta propriedade é muito útil na determinação dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais, já que por esta propriedade os tensores polares atômicos de moléculas isotopicamente relacionadas devem ser iguais entre si, a menos do erro experimental.

É interessante também, definir as chamadas invariantes dos tensores polares. A primeira é a carga atômica efetiva, definida pela primeira vez por King, Mast e Blanchette⁽²¹⁾ e que teve sua relação com os tensores polares dada por Newton e

Person⁽²⁾. A carga atômica efetiva é dada por⁽²²⁾:

$$\chi_{\alpha}^2 = (1/3) \text{Tr}[P_{\alpha}^{(\alpha)}(P_{\alpha}^{(\alpha)})^*]. \quad (2.25)$$

Duas outras invariantes⁽²⁾ úteis são a derivada dipolar média, \bar{P}_{α} , e a anisotropia, β_{α}^2 , do α -ésimo tensor polar atômico. A primeira, derivada dipolar média, é definida como um terço da soma dos elementos da diagonal do tensor polar atômico:

$$\bar{P}_{\alpha} = (1/3) \text{Tr} P_{\alpha}^{(\alpha)} \quad (2.26)$$

A segunda, a anisotropia, é definida por:

$$\begin{aligned} \beta_{\alpha}^2 = (1/2) \{ & (P_{xx}^{(\alpha)} - P_{yy}^{(\alpha)})^2 + (P_{yy}^{(\alpha)} - P_{zz}^{(\alpha)})^2 + (P_{zz}^{(\alpha)} - P_{xx}^{(\alpha)})^2 + \\ & + 3[(P_{xy}^{(\alpha)})^2 + (P_{yz}^{(\alpha)})^2 + (P_{xz}^{(\alpha)})^2 + (P_{zx}^{(\alpha)})^2 + (P_{yx}^{(\alpha)})^2 + \\ & + (P_{zy}^{(\alpha)})^2] \} \quad (2.27) \end{aligned}$$

onde os $P_{\lambda\tau}^{(\alpha)}$ são elementos do tensor polar atômico, como definidos na equação (2.1).

Somente duas destas três primeiras propriedades invariantes são independentes; a relação não linear entre elas é:

$$\chi_{\alpha}^2 = (\bar{P}_{\alpha})^2 + (2/9)\beta_{\alpha}^2. \quad (2.28)$$

Além destas, duas outras propriedades invariantes podem ser definidas^(23,24,48): o determinante do tensor polar atômico, D_{α} , e a soma dos cofatores, C_{α} , chamado de *Minor* por Person e Kubulat⁽¹⁰⁾. Para um tensor polar atômico da forma:

$$P_{\alpha}^{(\alpha)} = \begin{bmatrix} P_{xx}^{(\alpha)} & 0 & P_{xz}^{(\alpha)} \\ 0 & P_{yy}^{(\alpha)} & 0 \\ P_{zx}^{(\alpha)} & 0 & P_{zz}^{(\alpha)} \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

o determinante é dado por:

$$D_{\alpha} = P_{yy}^{(\alpha)}(P_{xx}^{(\alpha)}P_{zz}^{(\alpha)} - P_{zx}^{(\alpha)}P_{xz}^{(\alpha)}) \quad (2.30)$$

e a soma dos cofatores por:

$$C_{\alpha} = P_{xx}^{(\alpha)}P_{zz}^{(\alpha)} + P_{xx}^{(\alpha)}P_{yy}^{(\alpha)} + P_{yy}^{(\alpha)}P_{zz}^{(\alpha)} - P_{zx}^{(\alpha)}P_{xz}^{(\alpha)} \quad (2.31)$$

2.3. Cálculo dos tensores polares experimentais

Os tensores polares experimentais são calculados a partir de dados experimentais de intensidades, utilizando a seguinte metodologia⁽¹⁷⁾:

1. O valor experimental de A_i é medido para cada banda fundamental ativa no infravermelho.
2. Deduz-se o módulo de $\partial p / \partial Q_i$, usando a equação (2.5).
3. Designa-se o sinal de $\partial p / \partial Q_i$ por $\sigma_{\lambda i}$ (onde $\sigma_{\lambda i} = \pm 1$) e pode-se escrever um tensor polar experimental (3x3N-6) expresso em termos de coordenadas normais, pela equação (2.6).
4. Usando a transformação $S=LQ$, obtém-se o tensor polar em termos de coordenadas de simetria, P_s .
5. Obtém-se, a partir da transformação das coordenadas de simetria para coordenadas internas, $S=UR$, o tensor polar em termos das coordenadas internas, P_R .
6. A transformação das coordenadas internas, incluindo as translações e rotações nas coordenadas de deslocamento cartesiano, equação (2.15), nos leva ao tensor polar molecular,

$$P_X = P_R B + P_\rho \beta = P_s UB + P_\rho \beta = P_\alpha L^{-1} UB + P_\rho \beta$$

Os tensores polares experimentais obtidos aqui foram calculados segundo esta metodologia, usando dados experimentais da literatura, com o programa TPOLAR⁽¹⁷⁾ em sua versão adaptada para o computador VAX/11-785 pela profa. Márcia M.C.Ferreira.

2.4. Cálculo dos tensores polares por orbitais moleculares

Em cálculos teóricos, os tensores polares atômicos ou as derivadas do momento dipolar podem ser calculados por diferenciação numérica, usando o momento dipolar calculado na geometria de equilíbrio e em pequenos deslocamentos de cada átomo ao longo dos eixos de coordenadas, ou então, analiticamente⁽²⁵⁾. Os momentos dipolares são difíceis de serem calculados exatamente e, em geral, requerem conjuntos de base grandes e métodos que levem em conta as correlações eletrônicas. Dificuldades similares são encontradas no cálculo *ab initio* de derivadas do momento dipolar, e, por consequência, dos tensores polares e intensidades no infravermelho.

Os valores teóricos dos tensores polares foram obtidos a partir de cálculos de orbitais moleculares *ab initio*, a nível Hartree-Fock, com diferentes conjuntos de base e semi-empíricos, utilizando o sistema GAUSSIAN/86⁽²⁶⁾ adaptado para o computador DIGITAL-VAX/11-785 disponível no centro de Computação da UNICAMP. As geometrias de equilíbrio das moléculas estudadas foram otimizadas para as mesmas bases, usando o mesmo pacote GAUSSIAN/86. Os elementos dos tensores polares atômicos foram avaliados de acordo com a aproximação finita⁽²⁷⁾:

$$\partial p_{\lambda} / \partial r_{\alpha\tau} \cong \Delta p_{\lambda} / \Delta r_{\alpha\tau}$$

com o deslocamento cartesiano do átomo α de $\Delta r_{\alpha\tau} = 0,01 \text{ \AA}$ a partir das geometrias de equilíbrio, ou calculados analiticamente na opção FREQ do sistema GAUSSIAN/86.

CAPITULO 3

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

3.1. Introdução

Na análise de componentes principais^(12,13), estuda-se um sistema de n amostras ou objetos, onde cada um destes objetos ou amostras é descrito por valores determinados por p variáveis. Cada um destes objetos pode ser representado como um ponto em um espaço p -dimensional obtido pela colocação de cada variável como um dos eixos de coordenadas. Assim, uma matriz de dados X , figura 3.1, com n linhas (objetos) e p colunas (variáveis) pode ser representada como um conjunto de n pontos num espaço p -dimensional, figura 3.2. Um reconhecimento visual dos pontos no espaço permite compreender mais facilmente a estrutura estatística dos dados, mas isso só pode ser feito diretamente quando $p \leq 3$.

	1	2	i	p
1	x_{11}	x_{12}	x_{1i}	x_{1p}
2	x_{21}	x_{22}	x_{2i}	x_{2p}
...
k	x_{k1}	x_{k2}	x_{ki}	x_{kp}
...
n	x_{n1}	x_{n2}	x_{ni}	x_{np}

Figura 3.1. Matriz de dados, X . O elemento x_{ki} corresponde ao valor da variável i para a amostra k .

A análise de componentes principais é um método de

reconhecimento de padrões, cuja finalidade é gerar novas variáveis a partir das variáveis originais. Estas novas variáveis são geralmente usadas para analisar dados usando algum tipo de projeção geométrica ou representação. As novas variáveis são chamadas de componentes principais e são combinações lineares das variáveis originais. É importante frisar que as variáveis medidas têm que ser as mesmas para todos os objetos da matriz de dados.

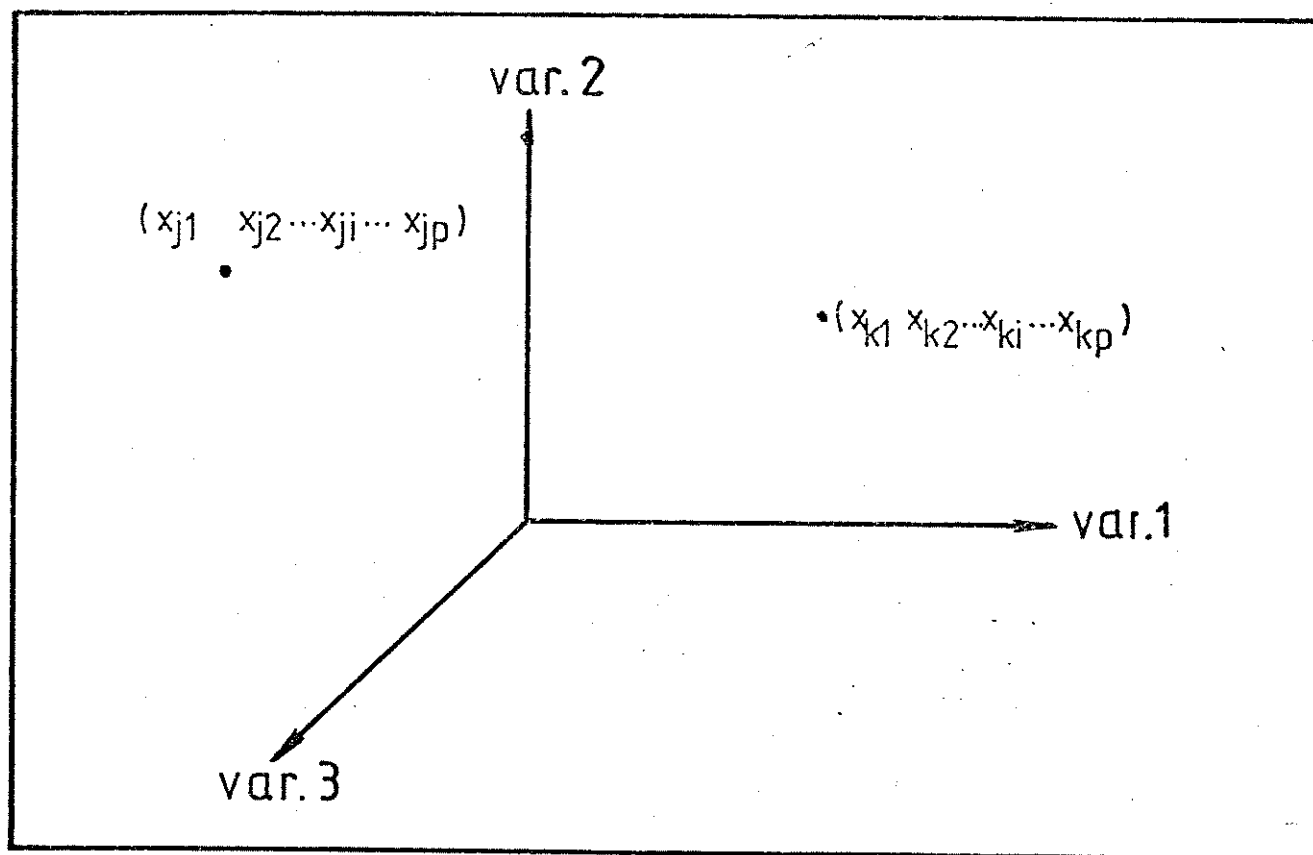


Figura 3.2. Representação gráfica dos pontos relativos à k-ésima e à j-ésima amostras, com variáveis $(1, 2, \dots, 1, \dots, p)$, para as três primeiras variáveis.

Os dados originais podem ser, às vezes, redundantes, isto é, conter várias correlações entre as variáveis e os objetos. As

novas variáveis são calculadas levando em conta as correlações presentes nos dados, mas elas mesmas não são correlacionadas entre si.

A finalidade principal do método é a redução da dimensão da matriz de dados, mas ele pode também ser usado para construir modelos de classificação para novos dados medidos para o mesmo sistema.

Vamos discutir aqui, o método de análise de componentes principais chamado de "tipo-R". Este método refere-se ao estudo da relação entre as variáveis^(13,24).

3.2. Análise de Componentes Principais

3.2.1. Definição Geométrica

As principais idéias da análise de componentes principais são facilmente demonstradas em termos geométricos, devido à facilidade para se visualizar estruturas em espaços de duas ou três dimensões. Uma vez entendida a idéia básica, é fácil generalizá-la para espaços de dimensões mais altas.

A matriz de dados, X , figura 3.1, com n objetos e p variáveis, pode ser representada como um aglomerado de n pontos num espaço de p dimensões. Se $p > 3$, a visualização destes pontos é difícil. Matematicamente, tal espaço tem propriedades análogas às de um espaço com somente duas ou três dimensões. As entidades geométricas, tais como pontos, linhas, planos, distâncias e ângulos, possuem as mesmas propriedades no espaço p e no espaço

tridimensional.

Matematicamente a análise de componentes principais corresponde à decomposição da matriz de dados X na soma entre uma matriz de médias das variáveis, um somatório do produto dos vetores t_i e b_i e uma matriz de resíduos E .

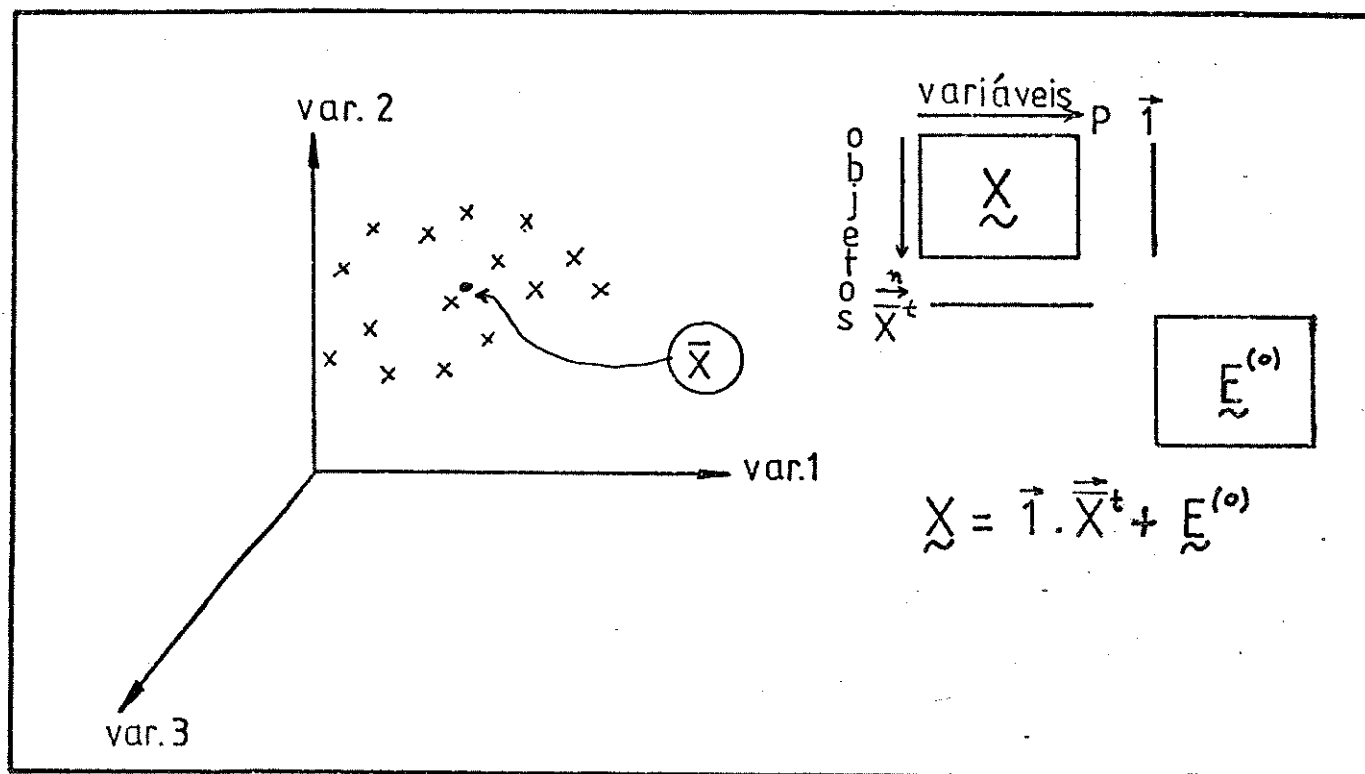


Figura 3.3. Representação do conjunto de pontos pelo seu ponto médio.

O modelo mais simples é a representação do conjunto de dados pelo seu ponto médio, \bar{x} , onde as coordenadas são definidas pelas médias das variáveis, figura 3.3. Neste primeiro modelo, a matriz X é decomposta em:

$$X = \mathbf{1} \cdot \bar{x}^t + E^{(0)} \quad (3.1)$$

onde a matriz $E^{(0)}$ é a matriz $n \times p$ dos resíduos $e_{ki}^{(0)}$, \bar{x}^t é um

vetor linha que contém as médias das variáveis como elementos e $\mathbf{1}$ é um vetor coluna de comprimento n com todos os elementos iguais a um. A equação (3.1) representa o modelo de zero componentes principais.

Constrói-se, em seguida, uma reta, que passa por $\bar{\mathbf{x}}$, que melhor se ajuste aos pontos no espaço p , de tal forma que os desvios sejam os menores possíveis no sentido dos mínimos quadrados, ou seja, que contenha o máximo de variância dos dados, o máximo de informação estatística, figura 3.4. Os coeficientes de direção desta reta, chamada de primeira componente principal, que são os cossenos dos ângulos entre cada variável e a componente principal, são chamados de *loadings*, um para cada variável e são representados pelo vetor \mathbf{b}_1^t . Projetando cada ponto na reta da componente principal, obtemos os escores, um para cada objeto, que são as coordenadas dos pontos k ao longo da componente principal. Os escores da primeira componente principal são representados pelo vetor \mathbf{t}_1 . Subtraindo $\mathbf{t}_1 \mathbf{b}_1^t$ de $\mathbf{e}_{ki}^{(0)}$ obtemos os novos resíduos $\mathbf{e}_{ki}^{(1)}$, que formam a nova matriz de resíduos $\mathbf{E}^{(1)}$.

Desta forma, o modelo para a primeira componente principal é representado por uma reta no espaço p -dimensional:

$$\mathbf{X} = \mathbf{1} \cdot \bar{\mathbf{x}}^t + \mathbf{t}_1 \mathbf{b}_1^t + \mathbf{E}^{(1)} \quad (3.2)$$

Em geral, a matriz dos resíduos do modelo de uma componente principal é menor do que a matriz dos resíduos do modelo de zero componentes.

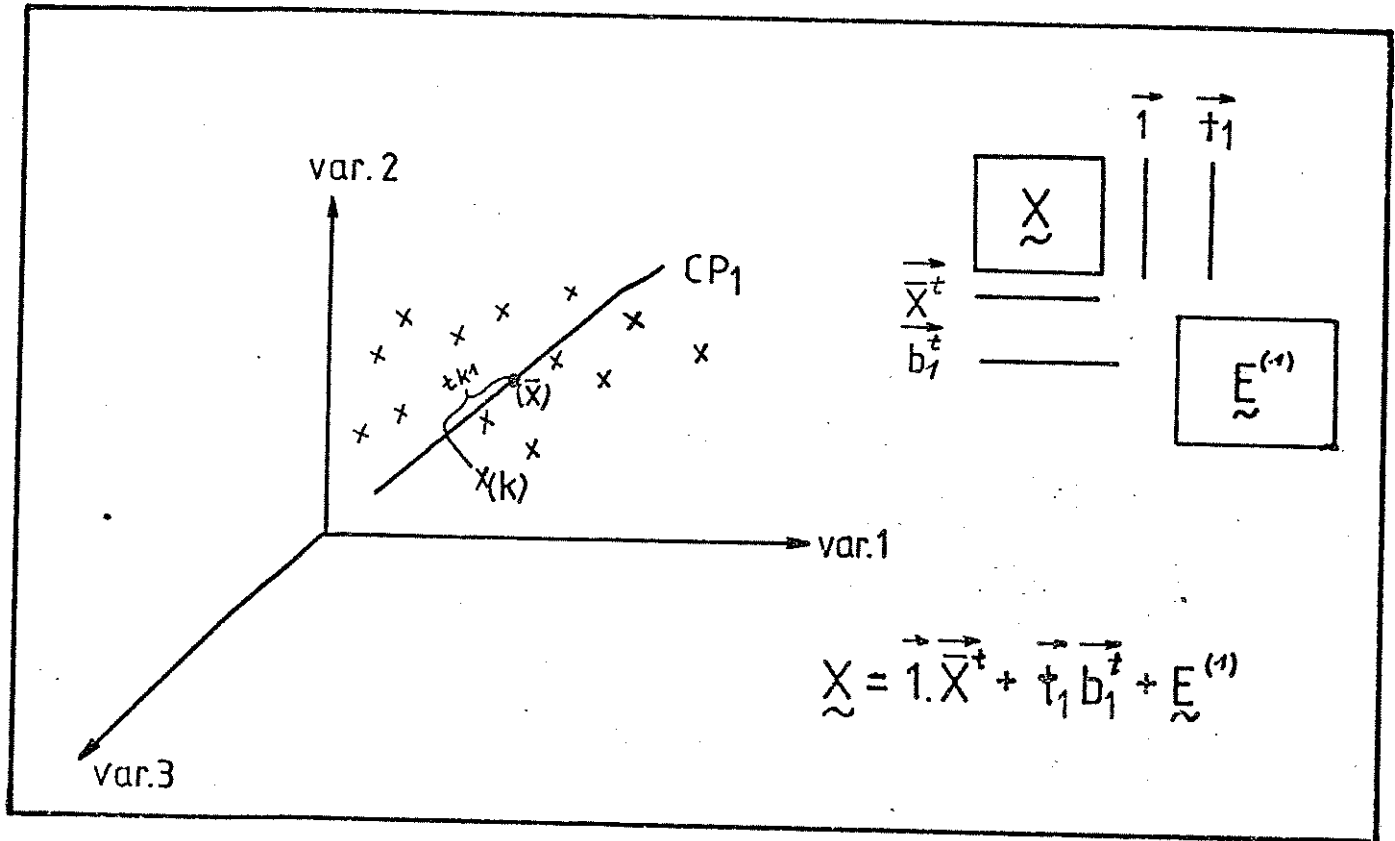
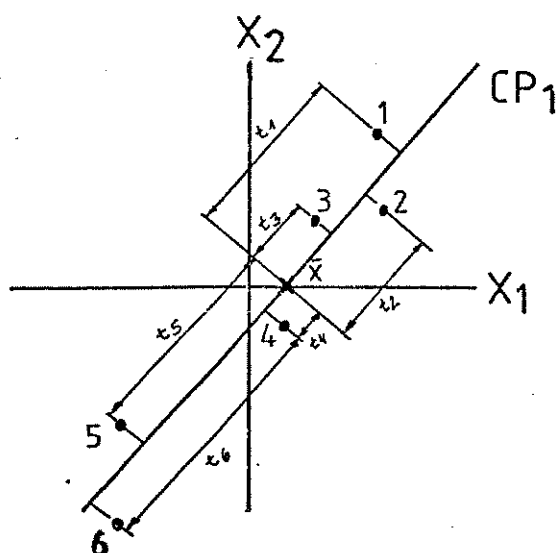


Figura 3.4. Reta representando a primeira componente principal, que modela os dados, no sentido dos mínimos quadrados, passando por \bar{x} . Projetando o ponto k nesta reta, encontramos a distância t_{k1} de \bar{x} .

Para ilustrar melhor o que os vetores t e b significam, um exemplo para duas variáveis, x_1 e x_2 , plano bidimensional, com seis objetos, é mostrado nas figuras A e B.

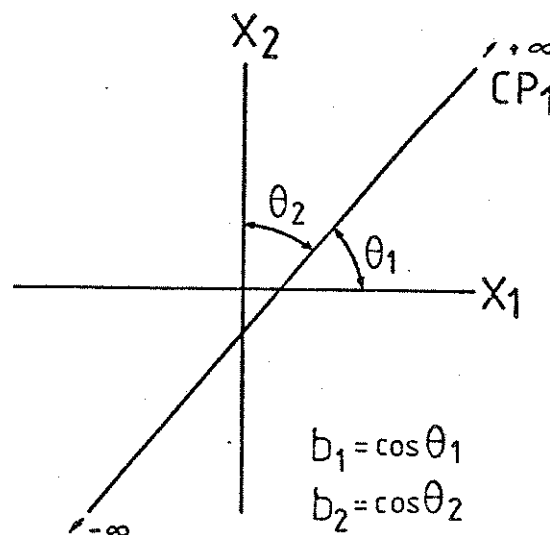
Neste exemplo, a reta que melhor se ajusta aos pontos, que representam os seis objetos, de tal forma que os desvios são os menores possíveis no sentido dos mínimos quadrados, é a reta

correspondente à primeira componente principal. Os coeficientes de direção desta reta são chamados de *loadings*, existindo um para cada variável, e são representados pelo vetor b . O vetor b^t é um vetor linha (1×2) com os elementos b_1 e b_2 . Projetando-se cada ponto na reta da componente principal (CP_1), obtém-se os escores, um para cada objeto, representados pelo vetor t , um vetor coluna de dimensão (6×1) neste exemplo. Os escores são as coordenadas de cada ponto ao longo da reta da componente principal.



A

A. Os escores (t_1 a t_6) são as projeções dos pontos (1 a 6) na direção do eixo da componente principal.



B

B. Os *loadings*, ou cossenos diretores, (b_1 e b_2) são os cossenos dos ângulos entre cada variável e o eixo da componente principal (CP_1).

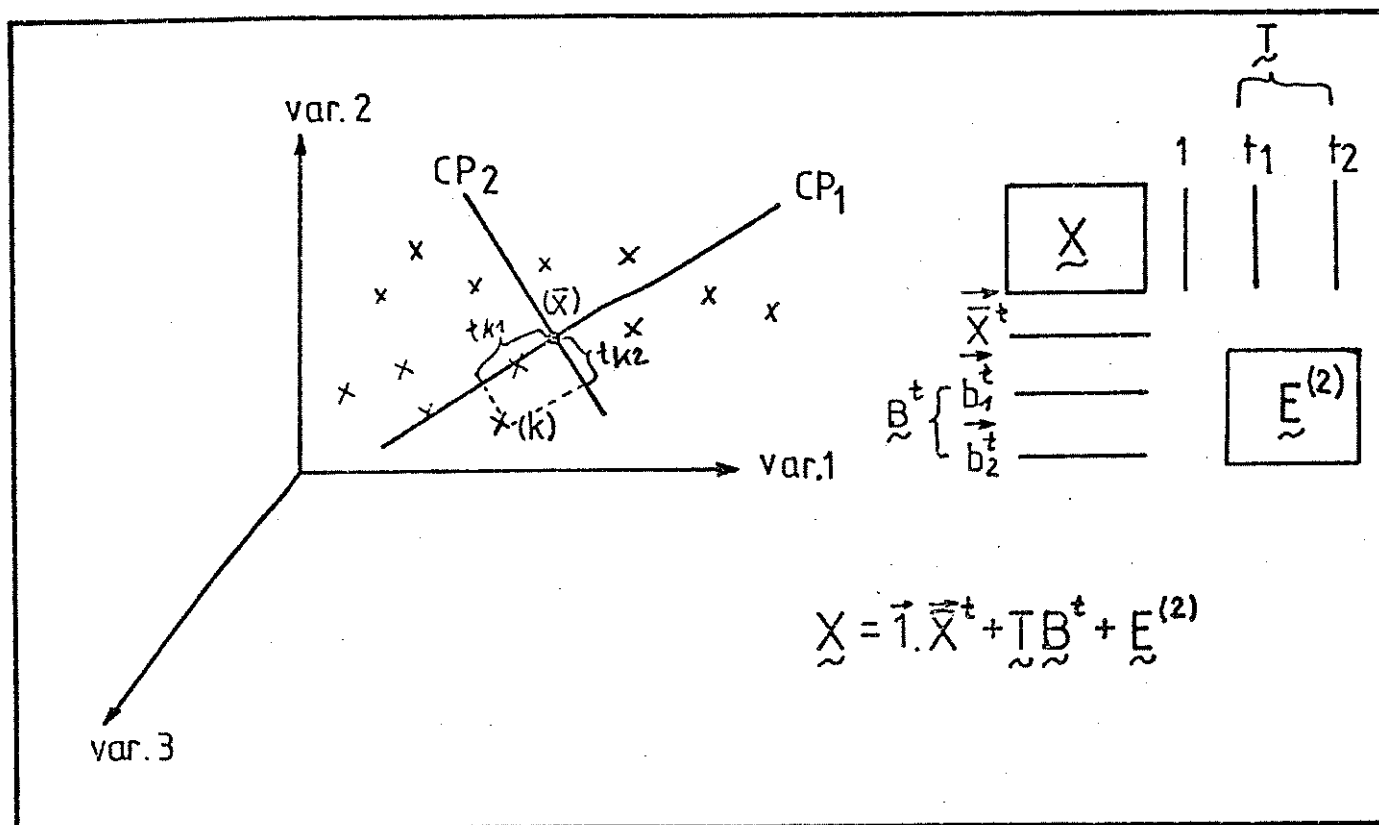


Figura 3.5. A segunda componente principal, CP_2 , é uma reta que passa pelo ponto \bar{x} , perpendicular à CP_1 , e que contém a maior variância restante.

Os resíduos podem ser novamente modelados, quando a primeira componente principal não for suficiente para descrever toda a variância das amostras. Podemos, desta forma, obter uma segunda componente principal. Esta reta é perpendicular ou ortogonal à reta da primeira componente principal e é a que melhor se ajusta, novamente no sentido dos mínimos quadrados, aos resíduos a serem modelados. Entre todas as retas perpendiculares à da primeira componente principal, a da segunda é aquela que contém

a maior variância restante possível. O modelo de duas componentes principais é representado por um plano no espaço p-dimensional, figura 3.5. Este modelo pode ser descrito por:

$$X = 1.\bar{x}^t + t_1 b_1^t + t_2 b_2^t + E^{(2)} \quad (3.3.)$$

Novamente os resíduos podem ser modelados obtendo-se uma terceira componente principal ortogonal às outras, e assim sucessivamente até que o valor dos resíduos seja zero ou possa ser desprezado quando comparado com o erro experimental.

As componentes principais podem ser usadas como um novo sistema de eixos. Cada ponto (ou objeto) tem um novo conjunto de coordenadas, a partir de suas projeções nestes novos eixos (os escores). Cada componente principal torna-se uma nova variável no novo sistema.

A dimensionalidade do espaço original é igual ao número de colunas na matriz de dados originais X , ou seja, é igual ao número de variáveis originais. A dimensionalidade do modelo descrito pelas componentes principais é igual ao número de componentes principais usado para representar a matriz de dados X . As componentes principais são escolhidas de tal forma, que as primeiras delas contêm a parte mais importante da informação estatística, ou seja, a maior parte da variância total.

Com algumas das primeiras componentes principais, podemos projetar as colunas dos escores destas, umas contra as outras, obtendo um gráfico de objetos. Este gráfico representa, aproximadamente, a configuração dos pontos no espaço

p-dimensional.

Utilizando-se duas componentes principais, geralmente as duas primeiras, é possível construir uma "janela" no espaço p-dimensional (duas componentes principais são duas retas perpendiculares entre si que definem um plano). Esta "janela" irá permitir olhar o espaço p como uma imagem em duas dimensões da configuração real dos pontos.

A quantidade de variância das variáveis originais contida em cada componente principal é expressa como uma porcentagem, sendo a validade da representação do sistema por um número reduzido de componentes principais determinada então pela soma das porcentagens associadas a cada componente principal usada.

3.2.2. Definição Matemática

Os métodos do tipo-R são baseados em modelos matemáticos que representam os dados de forma simplificada. Neste caso, as p variáveis formam os eixos das coordenadas para os n objetos. A matriz de dados X consiste de n linhas e p colunas, figura 3.1.

Quando as variáveis são medidas em diferentes unidades, os dados são autoescalonados, produzindo variáveis com média zero e variância um, antes da análise estatística, passando desta forma a terem todos a mesma importância estatística.

Na análise do tipo-R, inicialmente obtém-se a matriz de covariância, S, (chamada de matriz de correlação para dados autoescalonados), com a pré-multiplicação da matriz de dados X pela sua transposta X^t :

$$S = X^t X \quad (3.4)$$

A matriz de covariância, S , é quadrada, simétrica e de ordem p . Tem r autovalores positivos e $(p-r)$ autovalores iguais a zero, sendo r o posto da matriz. Os autovalores positivos são $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r$, com autovetores correspondentes u_1, u_2, \dots, u_r , obtidos pela diagonalização da matriz de covariância:

$$SU = U^t \lambda \quad (3.5)$$

onde, se, $U_a^t = [u_1, u_2, \dots, u_a]$, temos

$$S \cong \lambda_1 u_1 u_1^t + \lambda_2 u_2 u_2^t + \dots + \lambda_a u_a u_a^t \quad (3.6)$$

Os termos ' a ' ($a < p$) da decomposição de X , correspondem aos ' a ' maiores autovalores $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_a$.

Na equação (3.6), os λ_i e u_i formam o melhor ajuste, usando o critério dos mínimos quadrados, para a matriz de covariância.

3.2.3. Método para calcular as componentes principais

1. Calcula-se a matriz de covariância S .
2. Calcula-se os ' a ' maiores autovalores e os autovetores correspondentes à eles.
3. Faz-se $CP^t = U_a^t$
4. Calcula-se $T = X \cdot CP^t$

Aqui, cada autovetor é normalizado para a unidade, tornando o procedimento computacional mais simples. Utilizamos este procedimento em nosso trabalho e todo o texto para a frente compreende este tratamento.

As componentes principais definidas no item 3 têm as seguintes propriedades:

- A primeira componente principal explica o máximo possível em uma dimensão da variância total contida nos dados.
- A segunda não é correlacionada com a primeira e explica o máximo da variância restante entre todas as componentes não correlacionadas com a primeira componente principal.
- A terceira componente principal não é correlacionada com as duas primeiras e explica o máximo de variância restante entre todas as componentes não correlacionadas com as duas primeiras.

Em situações normais, o número de componentes principais extraídos, ' α ', não é conhecido, mas é determinado de tal maneira que explique satisfatoriamente a variância total dos dados. Para determinar o número apropriado de componentes principais, pode-se utilizar, por exemplo, técnicas de "Cross-Validation", ou, então, calcular a porcentagem de variância acumulada obtida para os valores sucessivos de $\alpha = 1, 2, \dots, A$, e parar quando esta for suficientemente grande, como maior do que 90%. A soma de todos os λ_p deve corresponder a 100% da variância total dos dados. Como o autovalor, λ_i , é a variância ao longo do autovetor, CP_i , correspondente, a porcentagem da variância contida nos ' α ' primeiros autovetores é dada por:

$$\% \hat{V} = \sum_{i=1}^{\alpha} \lambda_i \cdot 100 / \sum_{i=1}^P \lambda_i \quad (3.7)$$

Assim, pela análise de componentes principais, o espaço p

tem sua dimensionalidade reduzida, quando usamos no lugar das variáveis originais os autovetores correspondentes aos autovalores com variância significativa. O espaço p pode então ser projetado num espaço de dimensão mais baixa, de fácil visualização para o pesquisador.

CAPÍTULO 4

REPRESENTAÇÃO DAS COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ELEMENTOS DO TENSOR POLAR. METODOLOGIA

4.1. Introdução

O número de elementos do tensor polar molecular ($3 \times 3N$) é, em princípio, igual a $9N$, onde N é o número de átomos na molécula. Quando a molécula tem suficiente simetria, cada coluna na matriz P_α , correspondente a uma coordenada normal Q_i , terá, no máximo, um elemento não nulo, veja Capítulos 1 e 2. Então, cada linha λ desta matriz corresponderá às intensidades de uma mesma determinada espécie de simetria. À cada linha λ na matriz P_α , corresponde uma linha λ no tensor polar molecular e os elementos do tensor polar molecular pertencentes à esta linha serão chamados desta determinada espécie de simetria.

Os elementos do tensor polar podem ser divididos em tantas espécies de simetria quanto são divididas as intensidades da molécula. Por elementos do tensor polar de mesma simetria, queremos indicar os elementos do tensor polar afetados pela mudança de sinal nas derivadas do momento dipolar, em relação às coordenadas normais calculados a partir de intensidades da citada simetria.

Tendo em vista esta separação natural por simetria, os elementos do tensor polar de cada espécie de simetria da molécula são tratados separadamente, diminuindo a dimensionalidade do

problema. A dependência dos valores dos elementos do tensor polar, como uma função dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais numa dada espécie de simetria, pode ser estudada em espaços n -dimensionais, onde n é o número de elementos do tensor polar da espécie de simetria considerada. Nestes espaços, cada elemento do tensor polar é representado por um eixo do sistema de coordenadas e os pontos nestes espaços representam os valores dos elementos do tensor polar para as diferentes combinações de sinais das derivadas. Colocando-se nestes espaços n -dimensionais os valores dos n elementos do tensor polar para todas as 2^k possíveis combinações de sinais para dois diferentes análogos isotópicos da molécula com mesma simetria molecular, pode-se determinar os possíveis conjuntos de sinais pelo critério da invariância isotópica dos tensores polares. Entretanto, seria impossível visualizar estes pontos num espaço onde $n > 3$. Por outro lado, projeções bidimensionais destes espaços de ordem maior, obtidos plotando um elemento do tensor contra outro elemento, não podem ser usadas para determinar os sinais a partir da invariância isotópica, por causa da perda de informação estatística para os elementos do tensor polar não incluídos nestas projeções. Entretanto, rotações das componentes principais fornecem projeções bidimensionais contendo um máximo de informação estatística para todas as possíveis transformações lineares das variáveis, as quais correspondem às rotações dos eixos de coordenadas, como visto no Capítulo 3.

A primeira componente principal corresponde à direção no espaço de maior ordem, que explica o máximo de variância nos

elementos do tensor polar. A segunda componente é perpendicular à primeira e explica o máximo da variância residual destes elementos. Então, um gráfico usando como coordenadas as primeiras duas componentes principais, contém um máximo de informação estatística e pode ser usado para estudar a dependência dos valores dos elementos do tensor polar como uma função dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais.

O modelo de componentes principais aplicado aos elementos do tensor polar pode ser expresso como^(12,13,28):

$$P_{i,\lambda\tau}^{(\alpha)} = \bar{P}_{\lambda\tau}^{(\alpha)} + \sum_{cp=1}^A t_{i,cp} b_{cp,\lambda\tau}^{(\alpha)} + e_{i,\lambda\tau}^{(\alpha)} \quad (4.1)$$

onde $\lambda, \tau = x, y, z$, i representa o i -ésimo conjunto de sinais da derivada do momento dipolar em relação às coordenadas normais e $\bar{P}_{\lambda\tau}^{(\alpha)}$ é o valor médio do $\lambda\tau$ -ésimo elemento do tensor polar molecular, para o α -ésimo átomo. Os elementos $b_{cp,\lambda\tau}^{(\alpha)}$ são os chamados *loadings*, ou seja, as direções dos cossenos que relacionam o sistema de coordenadas com o sistema original, da cp -ésima componente principal ligados aos elementos $P_{\lambda\tau}^{(\alpha)}$, as variáveis do sistema original. Os valores $t_{i,cp}$ são os escores que dão os valores das coordenadas do i -ésimo conjunto de sinais para a cp -ésima componente principal. Estes valores são usados para construir as representações bidimensionais dos espaços de ordem maior. Os $e_{i,\lambda\tau}^{(\alpha)}$ são valores de resíduo que dão origem à diferença entre o valor experimental $P_{i,\lambda\tau}^{(\alpha)}$ e o predito pelo modelo de componentes principais e contém tanto o erro experimental, como o de modelagem. Se os valores destes resíduos forem maiores do que os erros experimentais e uma única projeção não for suficiente

para dar uma representação exata da dependência dos sinais dos valores dos elementos do tensor polar, pode-se investigar projeções adicionais envolvendo a terceira, quarta, etc, componentes principais. As componentes principais, para as aplicações discutidas aqui, são facilmente calculadas segundo a metodologia dada a seguir.

4.2. Obtenção das componentes principais dos elementos do tensor polar para uma dada espécie de simetria.

Em primeiro lugar, precisamos construir a matriz de dados, X , que deve conter as variáveis, que são os elementos do tensor polar para a espécie de simetria estudada, e os objetos, que são cada uma das possíveis combinações de sinais das derivadas do momento dipolar considerada. Então, cada linha da matriz corresponde aos valores dos elementos do tensor polar a uma dada combinação de sinais e cada coluna ao valor de um dado elemento do tensor polar.

O número de variáveis é igual ao número de elementos do tensor polar não nulos na espécie de simetria considerada. Caso dois, ou mais, elementos do tensor polar sejam idênticos por simetria, desde que a inclusão de ambos na análise de componentes principais não forneça nenhuma informação estatística adicional, somente um deles é incluído na matriz de dados. O número de objetos é igual ao número de todas as possíveis combinações de sinais das derivadas dipolares da espécie de simetria estudada para os dois análogos isotópicos de mesma simetria da molécula

considerada.

Por exemplo, os elementos do tensor polar para os dois análogos isotópicos do clorofórmio considerados, CHCl_3 e CDCl_3 , de simetria C_{3v} , podem ser separados em duas espécies de simetria, A_1 e E . Na espécie A_1 temos quatro elementos não nulos e independentes: $P_{zz}^{(C)}$, $P_{zz}^{(H/D)}$, $P_{xx}^{(Cl)}$ e $P_{zz}^{(Cl)}$. Na espécie E temos cinco: $P_{xx/yy}^{(C)}$, $P_{xx/yy}^{(H/D)}$, $P_{xx}^{(Cl)}$, $P_{xz}^{(Cl)}$ e $P_{yy}^{(Cl)}$. Nas espécies A_1 e E temos três intensidades em cada uma, correspondente às derivadas do momento dipolar $\partial p / \partial Q_j$, $j = 1, 2$ e 3 para A_1 e $j = 4, 5$ e 6 para E . Então, as matrizes de dados para as espécies A_1 e E da molécula de clorofórmio têm, respectivamente, dimensões de 16×4 e 16×5 , cada linha correspondendo a um conjunto de sinais das derivadas dipolares e cada coluna a um elemento do tensor polar.

Obtém-se então, a matriz de covariância $X^t X$, que é diagonalizada. Desta diagonalização, obtemos as componentes principais, que são os autovetores enquanto que os autovalores irão expressar a quantidade de variância dos dados explicada por suas correspondentes componentes principais.

As componentes principais dos elementos do tensor polar foram obtidas por uma versão para microcomputador⁽²⁹⁾ do programa ARTHUR/75.

Os escores das componentes principais para valores de orbital molecular dos elementos do tensor polar são obtidos simplesmente pela substituição destes valores teóricos na equação (4.1), usando os *loadings* obtidos a partir dos valores experimentais para os dois análogos isotópicos considerados para os elementos do tensor polar. Assumimos que o modelo de

componentes principais é exato nestes cálculos e que, portanto, os valores dos resíduos $e_{i,\lambda\tau}^{(0)}$ são nulos.

O impacto numérico das ambigüidades nos sinais individuais para os $\partial p / \partial Q_i$ sobre os valores dos tensores polares é medido pela variância associada às componentes principais. Assumindo que os conjuntos de sinais de $\partial p / \partial Q_i$ com sinais indeterminados dão origem a resultados em replicata para os elementos do tensor polar, seus erros são estimados e comparados com os erros obtidos previamente pela propagação das incertezas nas intensidades, através das equações para obter os tensores polares.

CAPITULO 5

ESTIMANDO OS ERROS NOS ESCORES DAS COMPONENTES PRINCIPAIS

5.1. Introdução

Os valores limites dos desvios padrões, nos escores das componentes principais, foram estimados usando apenas os erros nas intensidades experimentais da literatura como o valor dos desvios padrões e os valores das intensidades como valores médios. Quando o valor da intensidade era nulo, tomamos como valor médio a metade do módulo do erro estimado na literatura. Não foram considerados possíveis erros nas matrizes de transformação L, U, B e P_{β} , visto que Russell, Needham e Overend⁽³¹⁾, já na década de 60, mostraram, para os haletos de metila que, a principal fonte de erro no cálculo dos tensores polares experimentais são as intensidades medidas. Entretanto, a matriz L pode ser uma significativa fonte de erro para outras moléculas.

5.2. Teoria Geral de Propagação de Erros

Para dados (amostras) randômicos, considerando n medidas, a média de uma variável x é dada por^(12,13,30)

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n \quad (5.1)$$

e a variância por,

$$\hat{V}(x) = s^2 = \left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] / (n-1) \quad (5.2)$$

Às vezes, a variável x , com média e variância conhecidas, é transformada numa nova variável y . Dependendo da transformação, a média e a variância de y podem ser facilmente calculadas, como podemos ver nos exemplos abaixo:

transformação	média	variância
$y = x + b$	$\bar{y} = \bar{x} + b$	$s_y^2 = s_x^2$
$y = ax$	$\bar{y} = a\bar{x}$	$s_y^2 = a^2 s_x^2$

Quando a nova variável y é uma função linear de outras variáveis randômicas x_i ,

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n \quad (5.3)$$

a média e a variância de y são dadas, respectivamente, por,

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^n a_i \bar{x}_i \quad \text{e} \quad s_y^2 = \sum_{i=1}^n a_i^2 s_{x_i}^2 + 2 \sum_{i < j} a_i a_j s_{x_i} s_{x_j} \rho_{ij} \quad (5.4)$$

onde ρ_{ij} é o coeficiente de correlação entre x_i e x_j dado por:

$$\rho_{ij} = \text{cov}(x_i, x_j) / s_{x_i} s_{x_j} \quad (5.5)$$

e,

$$\text{cov}(x_i, x_j) = (n-1)^{-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j) \quad (5.6)$$

Quando as variáveis são todas independentes, a correlação entre elas é nula e a equação para a variância de y torna-se simplesmente,

$$s_y^2 = \sum_{i=1}^n a_i^2 s_{x_i}^2 \quad (5.7)$$

Encontrar a média exata e a variância de uma função arbitrária de diversas variáveis randômicas é, mesmo que a função seja simples, mais complicado⁽⁹⁰⁾. Neste caso, tomamos a média e a variância da série truncada no segundo termo da expansão em série de Taylor da função, isto é, negligenciando termos de ordem superior a um nos desvios em torno da média. Por exemplo, suponha

uma função qualquer $z = f(x, y)$, onde x e y são variáveis randômicas com valores médios μ_x e μ_y , variâncias σ_x^2 e σ_y^2 e covariância σ_{xy} . Expandindo z em torno do ponto (μ_x, μ_y) em série de Taylor e negligenciando os termos de grau maior do que um, nos desvios $(x - \mu_x)$ e $(y - \mu_y)$, temos,

$$z \approx f(\mu_x, \mu_y) + f_x(\mu_x, \mu_y)(x - \mu_x) + f_y(\mu_x, \mu_y)(y - \mu_y) \quad (5.8)$$

onde $f_x(\mu_x, \mu_y)$ e $f_y(\mu_x, \mu_y)$ são as derivadas parciais de z em relação à x e y avaliadas no ponto (μ_x, μ_y) , respectivamente. Então, a média da variável z é:

$$\bar{z} \approx f(\mu_x, \mu_y) \quad (5.9)$$

e a variância,

$$\sigma_z^2 \approx [f_x(\mu_x, \mu_y)]^2 \sigma_x^2 + [f_y(\mu_x, \mu_y)]^2 \sigma_y^2 + 2f_x(\mu_x, \mu_y)f_y(\mu_x, \mu_y)\sigma_{xy} \quad (5.10)$$

sendo que no caso de x e y serem independentes, o último termo desta equação desaparece. Esta última equação é chamada lei de acumulação ou lei de propagação de erros⁽⁹⁰⁾ e é a partir dela que o erro em qualquer medida indireta pode ser estimado, caso os erros das medidas diretas das quais é função sejam conhecidos.

5.3. Propagando os erros das intensidades para os escores das componentes principais

As intensidades estão relacionadas com as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais por:

$$A_i = K \left| \partial p / \partial Q_i \right|^2 \quad (5.11)$$

onde $K^{-1} = 0,102682 \times 10^{-2}$ para A_i em km/mol e $\left| \partial p / \partial Q_i \right|^2$ em e²/uma.

Pela lei da propagação dos erros, a variância em $\partial p / \partial Q_i$ será dada por:

$$\hat{V}(\partial p / \partial Q_i) = (4K A_i)^{-1} \hat{V}(A_i) \quad (5.12)$$

onde a variância na i-ésima intensidade A_i , $\hat{V}(A_i)$, é igual ao quadrado do desvio padrão em A_i , ou seja, ao quadrado do erro estimado na i-ésima intensidade integrada.

O método dos tensores polares, como visto no Capítulo 2, transforma a matriz P_α , cujos elementos são os $\partial p / \partial Q_i$, na matriz P_x , o tensor polar molecular, formado pela justaposição dos N tensores polares atômicos, $P_x^{(\alpha)}$, através da seguinte relação, equação (2.20):

$$P_x = P_\alpha L^{-1} U B + P_\rho \beta \quad (5.13)$$

A matriz P_α tem dimensão $(3 \times (3N-6))$, ou $(3 \times (3N-5))$, se a molécula é linear. O tensor polar, P_x , é uma matriz $3 \times 3N$. Cada linha do tensor polar e da matriz P_α refere-se a uma das três componentes do vetor momento dipolar (direções x, y e z). Considerando que as matrizes $L^{-1} U B$ e $P_\rho \beta$ sejam exatas, a variância em P_x será dada por:

$$\hat{V}(P_x) = \hat{V}(P_\alpha L^{-1} U B) \quad (5.14)$$

Cada linha de P_x está relacionada a uma linha de P_α . Quando a molécula apresenta simetria suficiente, à cada linha de P_α estão associadas as intensidades de uma mesma simetria. Podemos, portanto, relacionar a variância em cada linha de P_x com as variâncias nas intensidades de simetria associadas à esta linha. Então, cada elemento no tensor polar molecular, $P_{\lambda\tau}^{(X)}$, onde

λ corresponde às componentes x,y ou z do vetor momento dipolar e τ corresponde aos deslocamentos nas direções x,y ou z de cada átomo na molécula, na ordem em que os átomos são apresentados ($x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N$), está relacionado às derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais associadas às intensidades de mesma simetria que afetam a linha λ à que este pertence. Portanto, a variância em cada elemento do tensor polar é dada por:

$$\hat{V}(P_{\lambda\tau}^{(X)}) = \hat{V}(\sum_j P_{\lambda j}^{(Q)} (L^{-1}UB)_{j\tau}) \quad (5.15)$$

Considerando $L^{-1}UB$ exata,

$$\hat{V}(P_{\lambda\tau}^{(X)}) = \sum_j (L^{-1}UB)_{j\tau}^2 \hat{V}(P_{\lambda j}^{(Q)}) \quad (5.16)$$

A equação (5.16) nos fornece a variância em cada elemento do tensor polar.

Como foi visto no Capítulo 4, os escores das componentes principais podem ser escritos como funções dos elementos do tensor polar. Assumindo que não existe nenhum erro de modelagem, podemos expressar a variância nos escores das componentes principais como:

$$\hat{V}(CP_{cp}) = \hat{V}(\sum_{\lambda\tau} b_{cp,\lambda\tau} P_{\lambda\tau}^{(X)}) \quad (5.17)$$

considerando $b_{cp,\lambda\tau}$, o cosseno diretor associado ao elemento do tensor polar $P_{\lambda\tau}^{(Q)}$ e a componente principal CP_{cp} , constante, temos

$$\hat{V}(CP_{cp}) = \sum_{\lambda\tau} |b_{cp,\lambda\tau}|^2 \hat{V}(P_{\lambda\tau}^{(X)}) \quad (5.18)$$

O desvio padrão nos escores da componente principal CP_{cp} é simplesmente a raiz quadrada da variância:

$$d_{cp} = (\hat{V}(CP_{cp}))^{1/2} \quad (5.19)$$

CAPÍTULO 6

A MOLECULA DE CLOROFÓRMIO⁽⁹⁵⁾

6.1. Introdução

Dados do tensor polar molecular teóricos, obtidos por cálculos de orbitais moleculares e experimentais, para todas as possíveis combinações de sinais das $\partial p / \partial Q_i$ de CHCl_3 e CDCl_3 , são representados graficamente como escores das componentes principais facilitando a seleção dos sinais para as $\partial p / \partial Q_i$'s. Os gráficos obtidos são particularmente úteis na análise de um aparente conflito no sinal da $\partial p / \partial Q_i$ escolhido, baseado no critério de invariância isotópica e nos resultados de orbitais moleculares para a espécie de simetria A_1 , nestas moléculas. A importância estatística de cada intensidade fundamental na determinação dos sinais é mostrada como uma consequência natural deste procedimento.

6.2. Representação das componentes principais dos elementos do tensor polar para o clorofórmio

Nesta primeira aplicação, vamos mostrar, de forma mais detalhada, como é feita a representação das componentes principais dos elementos do tensor polar, exemplificando a metodologia dada no Capítulo 4.

Os elementos dos tensores polares de cada espécie de simetria para $\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$, A_1 e E, são tratados separadamente, como dito anteriormente. Para a espécie A_1 existem quatro elementos do tensor polar não nulos: $P_{zz}^{(C)}$, $P_{zz}^{(H/D)}$, $P_{zx}^{(Cl)}$ e $P_{zz}^{(Cl)}$, enquanto para a espécie E existem cinco: $P_{xx/yy}^{(C)}$, $P_{xx/yy}^{(H/D)}$, $P_{xx}^{(Cl)}$, $P_{xz}^{(Cl)}$ e $P_{yy}^{(Cl)}$. A dependência dos valores experimentais dos elementos do tensor polar, como uma função dos sinais das derivadas, pode ser estudada em espaços com quatro e cinco dimensões para as espécies A_1 e E, respectivamente. Nestes espaços, cada elemento do tensor polar é representado como um eixo coordenado e os pontos nestes espaços significam os valores dos elementos do tensor polar das diferentes combinações de sinais. Projeções em duas ou três dimensões destes espaços de ordem maior, obtidos plotando-se um elemento do tensor contra um outro, não podem ser usadas para determinar a escolha de sinais que fornecem tensores isotopicamente invariantes por causa da perda da informação estatística contida nos elementos do tensor polar não incluídos nestas projeções. Por outro lado, transformações lineares das variáveis elementos do tensor polar, correspondendo a rotações dos eixos de coordenadas originais, podem fornecer projeções com mais informação estatística. Além disso, rotações de componentes principais fornecem projeções bi- e tridimensionais, contendo um máximo de informação estatística para todas as possíveis transformações lineares dos elementos do tensor polar, ou seja, das variáveis originais. A primeira componente principal corresponde à direção no espaço de ordem maior que explica um máximo da variância dos dados. A segunda componente é

perpendicular à primeira e explica um máximo da variância residual. Então um gráfico usando como coordenadas as primeiras duas componentes principais é a projeção bidimensional que contém a maior quantidade de informação estatística para todas as transformações lineares dos elementos do tensor polar e pode ser útil no estudo da dependência dos valores dos elementos do tensor polar, como uma função dos sinais das $\partial\rho/\partial Q_i$'s. Se desejarmos, uma terceira componente principal, perpendicular às duas primeiras, pode ser usada nas representações gráficas.

Como vimos no Capítulo 4, as componentes principais para os elementos do tensor polar são facilmente calculadas. Primeiro, construímos uma matriz de dados X , para a qual cada possível combinação de sinais corresponde a uma linha e cada coluna contém os valores de um elemento específico do tensor polar não nulo. Então, incluindo ambos CHCl_3 e CDCl_3 , as matrizes de dados para as espécies A_1 e E são 16×4 e 16×5 , respectivamente. Estas matrizes são dadas no apêndice 1: são as tabelas A.1.1. e A.1.2., respectivamente.

As componentes principais são os autovetores obtidos pela diagonalização da matriz de covariância, $X^t X$, para cada espécie de simetria. Cada autovalor dá a quantidade de variância dos dados explicada por sua componente principal associada.

Para a espécie E os valores dos elementos do tensor polar $P_{xx}^{(C)}$ e $P_{yy}^{(C)}$ são idênticos por simetria. Isto é também verdadeiro para estes dois elementos do tensor polar dos átomos de hidrogênio e deutério. Desde que nenhuma informação estatística adicional é obtida incluindo ambos elementos, xx e yy , na análise de

componentes principais, os valores do elemento de tensor polar yy não foram incluídos nas matrizes de dados.

Os escores das componentes principais para os valores dos elementos do tensor polar obtidos por cálculo de orbitais moleculares são obtidos simplesmente substituindo estes valores na equação (4.1), usando os *loadings* obtidos a partir dos valores experimentais do tensor polar. O modelo de componentes principais é assumido exato neste cálculo e os valores de resíduo são zero.

6.3. Cálculos

Os valores das intensidades fundamentais experimentais para CHCl_3 e CDCl_3 foram tomados da Tabela II da referência 36, e são reproduzidos aqui, na tabela 6.1. As coordenadas normais foram calculadas usando o campo de força dado por Rouff e Burger⁽⁹⁷⁾ e são essencialmente idênticas às coordenadas normais da tabela III da referência 36, exceto por um aparente erro tipográfico para o elemento L_{33} de CDCl_3 . O valor que calculamos $-0,0115\text{u}^{-1/2}$ é dez vezes menor em magnitude absoluta do que o valor dado na citada referência. Além disso, o valor que calculamos é muito similar ao valor de L_{33} para CHCl_3 , $-0,009074\text{u}^{-1/2}$ na referência 36, como esperado. Os comprimentos de ligação, ângulos de valência e momento dipolar usados nos cálculos dos tensores polares experimentais são os mesmos usados por Kim e King⁽³⁶⁾.

TABELA 6.1. Intensidades integradas das bandas fundamentais para CHCl_3 e CDCl_3 ⁽³⁶⁾ em km/mol .

		CHCl_3	CDCl_3
A_1	ν_1	0.32 ± 0.05	0.06 ± 0.05
	ν_2	4.40 ± 0.03	4.9 ± 0.03
	ν_3	0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.2
E	ν_4	30.2 ± 1.0	100.0 ± 1.4
	ν_5	218.7 ± 2.5	145.9 ± 0.7
	ν_6	0.05 ± 0.05	0.05 ± 0.05

Os valores de orbitais moleculares dos elementos do tensor polar para CHCl_3 foram calculados usando o programa GAUSSIAN/86⁽²⁶⁾. Os valores experimentais para todas as possíveis combinações de sinais foram calculados a partir das intensidades experimentais, coordenadas normais, momento dipolar e dados de geometria molecular de Kim e King⁽³⁶⁾, exceto o elemento L_{33} de CDCl_3 , como comentado no parágrafo anterior, usando o programa TPOLAR⁽¹⁷⁾. As componentes principais foram calculadas usando uma versão para microcomputador do programa ARTHUR/75^(24,29).

6.4. Resultados e discussões

As equações de componentes principais calculadas para as espécies de simetria A_1 e E do clorofórmio são apresentadas na tabela 6.2.

Três componentes principais descrevem completamente a variância na espécie A_1 desde que os quatro elementos de tensor de simetria A_1 contêm uma redundância relativa aos elementos P_{zz} . Os

escores das primeira e segunda componentes principais para os possíveis sinais $\partial p / \partial Q_i$ de simetria A_1 são plotados na figura 6.1. A primeira componente principal (CP_1) contém 90,9% da variância total dos dados do tensor polar. Ela discrimina entre as escolhas de sinais para $\partial p / \partial Q_2$ que é relacionada aos valores de intensidade A_2 representando 84,3% e 93,1% das somas de intensidade da espécie de simetria A_1 para $CHCl_3$ e $CDCl_3$, respectivamente. Um sinal positivo para esta derivada, independente dos sinais das outras derivadas, corresponde a escores de CP_1 positivos enquanto conjuntos de sinais com $\partial p / \partial Q_2 < 0$ tem escores de CP_1 negativos. Estes escores são predominantemente determinados pelos valores de $P_{zz}^{(C)}$, $P_{zx}^{(Cl)}$ e $P_{zz}^{(Cl)}$ que tem os loadings maiores em valor absoluto em CP_1 , veja tabela 6.2.

TABELA 6.2. Equações dos escores das componentes principais para as espécies de simetria A_1 e E do clorofórmio^(a).

Espécie de simetria A_1

$$\begin{aligned} CP_1 &= 0,81P_{zz}^{(C)} + 0,12P_{zz}^{(H)} + 0,48P_{zx}^{(Cl)} - 0,31P_{zz}^{(Cl)} & (90,9)^{(b)} \\ CP_2 &= 0,45P_{zz}^{(C)} + 0,02P_{zz}^{(H)} - 0,88P_{zx}^{(Cl)} - 0,16P_{zz}^{(Cl)} & (8,4) \\ CP_3 &= -0,21P_{zz}^{(C)} + 0,94P_{zz}^{(H)} - 0,04P_{zx}^{(Cl)} - 0,24P_{zz}^{(Cl)} & (0,7) \end{aligned}$$

Espécie de simetria E

$$\begin{aligned} CP_1 &= 0,84P_{xx}^{(C)} + 0,06P_{xx}^{(H)} - 0,47P_{xx}^{(Cl)} + 0,22P_{xz}^{(Cl)} - 0,13P_{yy}^{(Cl)} & (92,8) \\ CP_2 &= 0,28P_{xx}^{(C)} - 0,80P_{xx}^{(H)} + 0,12P_{xx}^{(Cl)} - 0,46P_{xz}^{(Cl)} + 0,23P_{yy}^{(Cl)} & (7,1) \\ CP_3 &= -0,23P_{xx}^{(C)} + 0,05P_{xx}^{(H)} - 0,62P_{xx}^{(Cl)} - 0,02P_{xz}^{(Cl)} + 0,74P_{yy}^{(Cl)} & (0,1) \end{aligned}$$

a) O símbolo H é padrão para ambos hidrogênio e deutério.

b) Porcentagem da variância explicada pela componente principal.

A segunda componente principal, CP_2 , contém 8,4% da variância total e discrimina entre a escolha de sinais para $\partial p / \partial Q_3$. O quadrado dos valores desta derivada são proporcionais às intensidades A_3 de $CHCl_3$ e $CDCl_3$ que contém 9,6% e 5,7% da soma total de intensidades de simetria A_1 destas moléculas, respectivamente. Escores de CP_2 positivos correspondem à escolha de um sinal negativo para esta derivada, enquanto o sinal alternativo com $\partial p / \partial Q_3 > 0$ tem escores de CP_2 negativos. O sinal desta derivada é fortemente influenciada pelos valores de $P_{zz}^{(C)}$ e $P_{zx}^{(Cl)}$ que têm loadings de maior valor absoluto nesta componente principal.

As primeiras duas componentes explicam 99,3% da variância nos dados do tensor polar da espécie de simetria A_1 para $CHCl_3$ e $CDCl_3$ (90,9% em CP_1 e 8,4% em CP_2). A terceira componente principal contém somente 0,7% da variância total dos dados. Ela discrimina parcialmente entre valores negativos e positivos de $\partial p / \partial Q_1$. As intensidades da primeira banda fundamental de $CHCl_3$ e $CDCl_3$ representam 6,1% e 1,1%, respectivamente, da soma total de intensidades de simetria A_1 . Embora os valores destas intensidades não sejam muito menores do que os valores das intensidades A_3 , os resultados de componentes principais mostram claramente que o efeito da incerteza no sinal da derivada associada à esta intensidade, $\partial p / \partial Q_1$, é menor do que 1% da variância total dos dados do tensor polar de simetria A_1 . Por outro lado, a ambigüidade no sinal de $\partial p / \partial Q_3$ contém quase 10% desta variância.

O gráfico de componentes principais na figura 6.1 fornece uma representação aproximada, contendo 99,3% da variância total,

do espaço quadridimensional varrido pelos valores do tensor polar de simetria A_1 . O critério de invariância isotópica favorece conjuntos de sinais para os quais os pontos que representam as moléculas CHCl_3 e CDCl_3 são mais próximos. Para os sinais alternativos na figura 6.1, os conjuntos $(-++)$ e $(+++)$ melhor satisfazem este critério. Aqui, e no restante da tese, cada combinação de sinais para cada espécie de simetria é representada dentro de parênteses na ordem da numeração dos Q_i 's. Então, o primeiro conjunto $(-++)$ representa a combinação de sinais $-$, $+$ e $+$ para as derivadas $\partial p / \partial Q_1$, $\partial p / \partial Q_2$ e $\partial p / \partial Q_3$, respectivamente, da espécie de simetria A_1 , para ambos CHCl_3 e CDCl_3 . Se a combinação de sinais se referir a apenas um dos análogos isotópicos, ela será representada por $(-++)^H$, por exemplo, para CHCl_3 , ou $(-++)^D$ para CDCl_3 .

Os erros nos escores das componentes principais podem ser propagados a partir dos erros nos elementos dos tensores polares, como visto no Capítulo 5. A variância é dada pela equação (5.18) e os desvios padrões nos escores das componentes principais são simplesmente a raiz quadrada de suas variâncias. Usando os *loadings* da tabela 6.2 e os desvios padrões com 99% de confiança da referência 36 nos elementos do tensor polar, incertezas do tamanho dos símbolos na figura 6.1 (ou um pouco menores) são obtidas para os escores das componentes principais. Esta análise indica preferência para os sinais $(-++)$ e $(+++)$ das derivadas dipolares de CHCl_3 e CDCl_3 de simetria A_1 . Entretanto, Kim e King⁽³⁶⁾ claramente colocam o fato de que seus erros estão subestimados. Incertezas devidas às coordenadas normais de CHCl_3 e

CDCl_3 e erros sistemáticos devidos à outras fontes, podem aumentar as incertezas nos elementos do tensor polar experimental. Então, os erros estimados nos escores também devem ser menores do que o real.

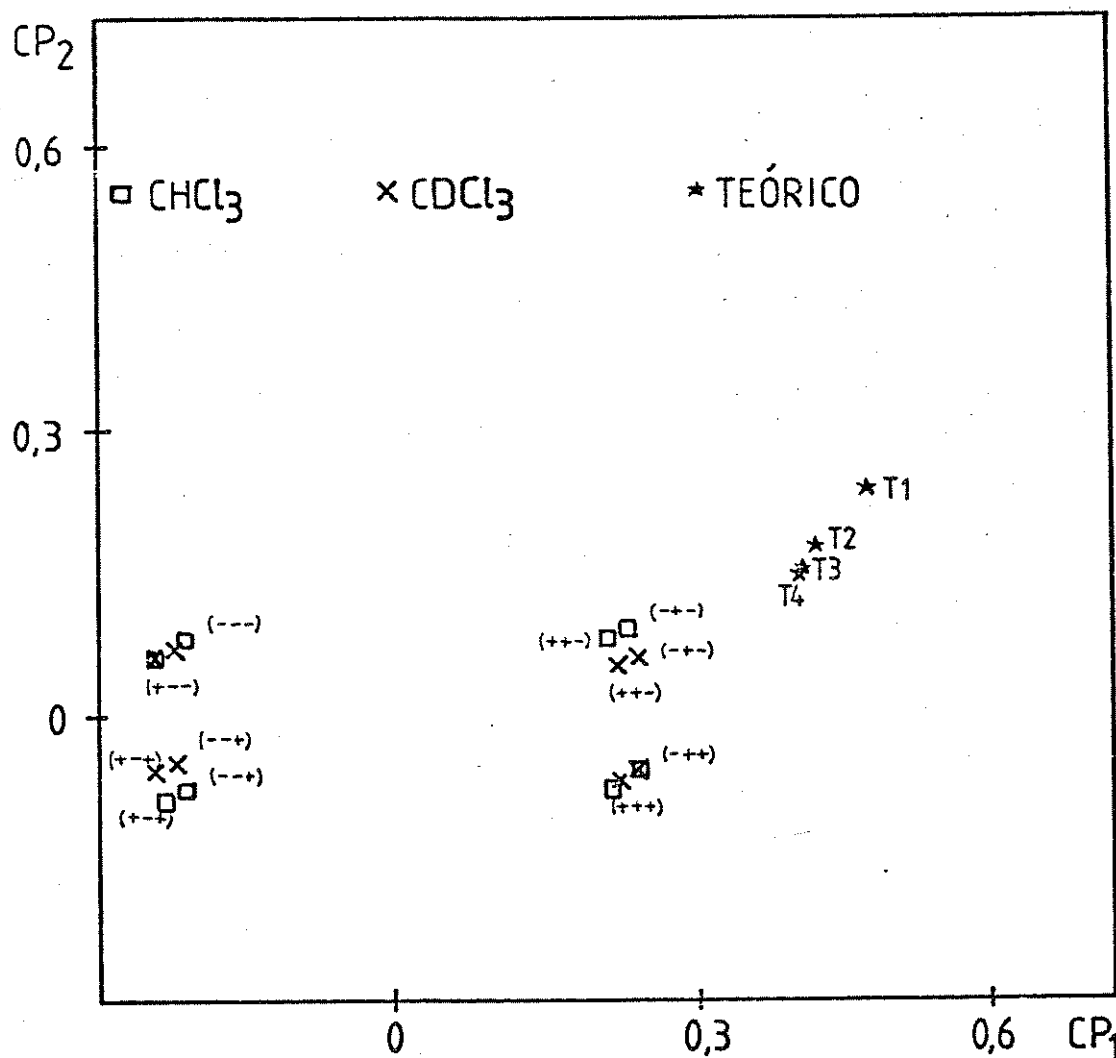


Figura 8.1. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais dos dados do tensor polar para a espécie de simetria A_1 de CHCl_3 e CDCl_3 . T1 = STO-4G, T2 = 4-31G, T3 = 4-31G* e T4 = 4-31G**.

Os escores das componentes principais para os valores do tensor polar calculados a nível Hartree-Fock, usando conjuntos de

base STO-4G, 4-31G, 4-31G* e 4-31G**, são também representados na figura 6.1. Os resultados 4-31G são um pouco melhores do que o STO-4G, desde que os primeiros estão mais próximos dos pontos experimentais. Os valores de orbitais moleculares favorecem claramente a escolha dos conjuntos (++-) e (-+-).

Recordando que a incerteza no sinal de $\partial p / \partial Q_1$ tem um efeito desprezível nos valores dos elementos do tensor polar, as quatro alternativas de sinais, posicionadas no quadrante superior direito da figura 6.1, podem ser consideradas como experimentos em replicata com os sinais de $\partial p / \partial Q_1$ representados por (++-). Os valores médios e o desvio padrão para estes sinais escolhidos são dados na tabela 6.3. Os valores médios e desvio padrão para o grupo de sinais alternativos no quadrante direito inferior (+++) são também apresentados nesta tabela. Os desvios nestes conjuntos de sinais considerados como replicatas são os mesmos do conjunto de replicatas (++-). Admitindo erros destes tamanhos nos valores dos tensores polares experimentais para CHCl_3 e CDCl_3 , o sinal alternativo (+++) é preferido, se nos baseamos nas proximidades dos valores de seus tensores polares, ao do escolhido a partir dos cálculos de orbitais moleculares. As estimativas dos elementos do tensor polar por cálculos de orbitais moleculares também foram incluídos na tabela 6.3 para serem comparados com os valores experimentais. Note, nesta tabela, que o maior efeito quando mudamos o sinal de $\partial p / \partial Q_3$ ocorre para $P_{zz}^{(c)}$ e $P_{zx}^{(cl)}$ que tem os maiores loadings em valor absoluto para a CP_2 . O conjunto de sinais preferido por nós é (++-). Os valores do tensor polar deste conjunto estão bem próximos dos obtidos na referência 36, onde

resultados de orbitais moleculares foram também usados.

TABELA 6.3. Valores preferidos dos elementos do tensor polar e erros estimados para o clorofórmio (e)^(a).

A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(H)}$	$P_{zx}^{(Cl)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$	
$(\pm+-)^b$	0,213	0,031	0,047	- 0,081	
desvio padrão	$\pm 0,019$	$\pm 0,020$	$\pm 0,016$	$\pm 0,002$	
$(\pm++)$	0,156	0,024	0,169	- 0,060	
desvio padrão	$\pm 0,019$	$\pm 0,019$	$\pm 0,002$	$\pm 0,004$	
ref. 36	0,198	0,045	0,046	- 0,081	
desvio padrão	$\pm 0,009$	$\pm 0,004$	$\pm 0,012$	$\pm 0,002$	
4-31G**	0,417	- 0,020	0,067	- 0,132	
4-31G*	0,413	- 0,021	0,069	- 0,127	
4-31G	0,432	0,007	0,052	- 0,148	
STO-4G	0,480	0,117	0,020	- 0,199	
E	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(H)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$	$P_{xz}^{(Cl)}$	$P_{yy}^{(Cl)}$
$(+-\pm)$	1,128	- 0,055	- 0,590	0,285	- 0,125
desvio padrão	$\pm 0,004$	$\pm 0,000$	$\pm 0,018$	$\pm 0,001$	$\pm 0,021$
ref. 36	1,147	- 0,050	- 0,581	0,127	- 0,151
desvio padrão	$\pm 0,008$	$\pm 0,002$	$\pm 0,010$	$\pm 0,002$	$\pm 0,009$
4-31G**	1,397	- 0,069	- 0,694	0,141	- 0,192
4-31G*	1,402	- 0,074	- 0,699	0,138	- 0,191
4-31G	1,286	- 0,044	- 0,618	0,110	- 0,213
STO-4G	1,242	- 0,057	- 0,533	0,093	- 0,257

a) Unidades de eletrons, $1e = 4,809 \text{ DA}^{-1}$.

b) Conjunto preferido. Veja texto para discussão.

Devemos mencionar que os sinais alternativos ($\pm --$) e ($\pm ++$) também podem ser considerados como conjuntos de valores de tensores polares isotopicamente invariantes. Estas alternativas contém valores de tensor polar com sinais opostos aos dados na tabela 6.3 e foram eliminados em nossa análise por causa da

inconsistência com os valores calculados por orbitais moleculares.

O gráfico das duas primeiras componentes principais, para os dados do tensor polar de simetria E é mostrado na figura 6.2. Como indicado na tabela 6.2, estas duas primeiras componentes varrem 99,9% do espaço pentadimensional original. A primeira componente principal contém cerca de 92,8% da variância total dos dados e discrimina entre os sinais alternativos das derivadas $\partial p / \partial Q_5$. Sinais positivos desta derivada tem escores negativos e sinais negativos tem escores positivos. Os valores das intensidades A_5 contribuem com 87,8% e 59,3%, para as somas de intensidade total de simetria E para CHCl_3 e CDCl_3 , respectivamente. A segunda componente, descrevendo 7,1% da variância dos dados, discrimina entre os conjuntos de sinais com diferentes sinais para $\partial p / \partial Q_4$. Os valores da intensidade A_4 de 30,2 e 100,0 km/mol contribuem com 12,1% e 40,7% para as somas de intensidades de simetria E para CHCl_3 e CDCl_3 . Entretanto, a incerteza no sinal de $\partial p / \partial Q_4$ tem um impacto muito menor sobre os valores de tensor polar, do que poderia se esperar se somente a magnitude dos valores das intensidades A_4 fosse considerada.

A terceira componente principal explica somente 0,1% da variância total, ainda discrimina entre os sinais da derivada $\partial p / \partial Q_6$. Entretanto, desde que esta componente varre uma variância bem pequena, uma seleção segura para o sinal de $\partial p / \partial Q_6$ baseada nos escores de CP_3 não pode ser feita. Isto não é nenhuma surpresa desde que os valores de A_6 para ambos CHCl_3 e CDCl_3 são muito próximos de zero.

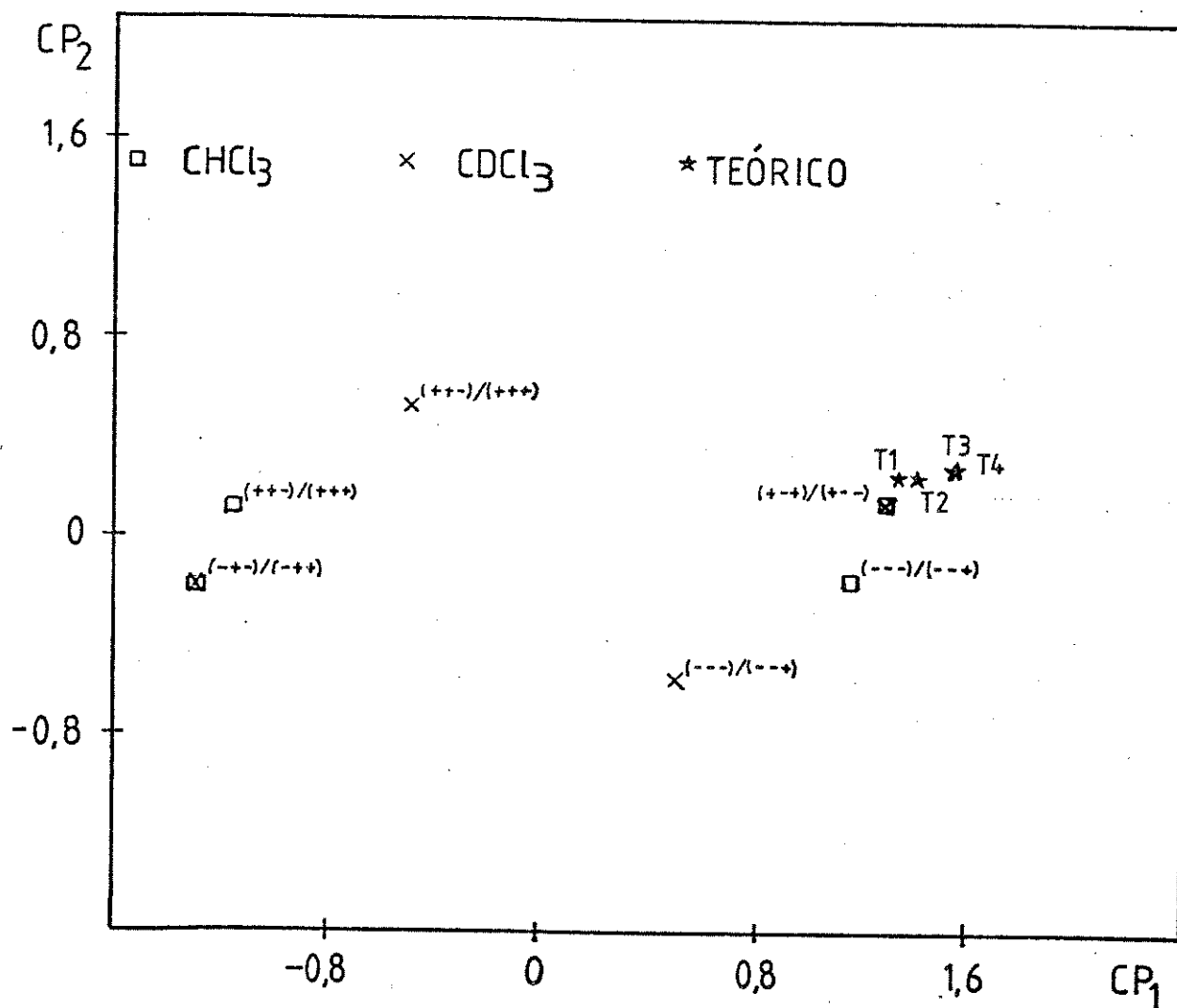


Figura 6.2. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais dos dados do tensor polar para a espécie de simetria E de $CHCl_3$ e CCl_3 . T1 = STO-4G, T2 = 4-31G, T3 = 4-31G* e T4 = 4-31G**.

Observando a figura 6.2, notamos que somente dois pares de conjuntos de sinais $(+-\pm)$ e $(--\pm)$ são isotopicamente invariantes para $CHCl_3$ e CCl_3 . Destes, as alternativas $(+-\pm)$ estão em excelente concordância com os resultados de orbitais moleculares. Estas alternativas para os elementos do tensor polar

da espécie de simetria E de CHCl_3 e CDCl_3 podem ser consideradas como resultados de determinações em replicata. Valores das médias e dos desvios padrões para estes elementos do tensor polar são dados na tabela 6.3. Estes resultados também estão em excelente concordância com os valores originalmente determinados por Kim e King⁽³⁶⁾.

6.5. Conclusões

Após a eliminação de redundâncias triviais impostas por simetria, os espaços de coordenadas cartesianas atômicas para as aplicações das espécies de simetria A_1 e E do triclorometano são quadri- e pentadimensionais, respectivamente. A conservação da relação de carga, $\sum_{\alpha} P_x^{(\alpha)} = 0$, está embutida nos valores dos elementos do tensor polar, complicando a análise de intensidades. Técnicas de quimiometria, tais como a análise de componentes principais usada aqui, são especialmente eficientes na eliminação de redundâncias, permitindo reduções para espaços de ordem mais baixa e facilitando as representações gráficas dos resultados de intensidades vibracionais.

Como mostramos nesta aplicação, a análise de componentes principais parece ser uma ferramenta muito útil para analisar as ambigüidades nos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais. Representações gráficas bidimensionais tornam possível a orientação espacial de todas as possíveis combinações de sinais, para todas as moléculas isotopicamente relacionadas, bem como suas posições relativas aos

valores calculados por orbitais moleculares. O aparente conflito para atribuição de sinais baseada, em diferentes critérios, neste caso, invariância isotópica e resultados de cálculos de orbitais moleculares, podem ser analisados graficamente permitindo decisões mais seguras acerca dos sinais das derivadas dipolares. Além disso, o impacto da ambigüidade do sinal de uma derivada específica sobre os dados do tensor polar é medido pela variância associada à componente principal que discrimina entre os sinais desta derivada. Para derivadas calculadas usando intensidades fracas, os sinais, freqüentemente, não podem ser determinados. Entretanto, a vantagem desta situação é que podemos considerar todas as alternativas do conjunto de sinal indeterminado, como fontes de estimativa do valor do tensor polar verdadeiro. Os erros estimados, obtidos deste modo, podem ser comparados com os erros estimados nos elementos do tensor polar propagados a partir dos erros nas intensidades medidas, incertezas nas coordenadas normais e outras fontes de erro.

CAPITULO 7

A MOLÉCULA DE BROMETO DE METILA

7.1. Introdução

A determinação dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais, torna-se muito mais fácil quando separamos o estudo em espécies de simetria, diminuindo o número de possíveis combinações de sinais. Enfatizamos aqui que cada combinação de sinais das derivadas para cada espécie de simetria é representada dentro de parênteses na ordem da numeração dos Q_i 's. Por exemplo, a combinação de sinais +, -, + para as derivadas $\partial p / \partial Q_1$, $\partial p / \partial Q_2$ e $\partial p / \partial Q_3$, respectivamente, da espécie de simetria A_1 para CH_3Br , será representada como (+-+)^H.

Para facilitar a análise dos gráficos, o tamanho dos símbolos nas figuras 7.1 e 7.2 é cerca de dez vezes o valor da incerteza nos escores das componentes principais, propagada a partir das incertezas nas intensidades experimentais. Vale lembrar que o cálculo desta incerteza não inclui todas as possíveis fontes de erro como, por exemplo, anarmonicidades, aproximações no campo de força, erros devido às correlações entre intensidades de bandas sobrepostas e outras fontes de erros sistemáticos difíceis de serem avaliados.

Sobre os valores de intensidade experimentais utilizados

neste cálculo, Bruns e Neto⁽³⁹⁾ mostraram que as regras de soma G e F apontam erros sérios nos valores das intensidades em CD_3Br . Não percebendo estes resultados, Straten e Smit⁽³⁸⁾ usaram estes valores de intensidade para determinar os sinais dos $\partial p/\partial Q_i$'s, utilizando o critério de invariância isotópica e a comparação com cálculos CNDO. Segundo eles, o critério de invariância isotópica leva a escolha do seguinte conjunto de sinais (+--) para vibrações A_1 e (+-+) para vibrações do tipo E. O resultado CNDO indicou a escolha de (+-+) para a vibração A_1 , mas os autores acreditam que um erro de parametrização do método CNDO para os átomos da terceira linha é responsável pelo sinal positivo de $\partial p/\partial Q_3$ e escolhem (+--) para A_1 . Dickson, Mills e Crawford⁽⁴⁰⁾ escolhem este mesmo conjunto de sinais, (+--)(+-+). Newton e Person⁽⁴¹⁾ escolhem (+--)(+--), baseado na escolha de sinais para CH_3F e CH_3Cl .

Como estes dados experimentais⁽³⁸⁾ são os mais confiáveis disponíveis na literatura e estão em concordância com dados anteriores⁽⁴⁰⁾, resolvemos refazer a análise da escolha dos sinais das derivadas dipolares, utilizando estes mesmos dados com o método das componentes principais. Além de utilizar o critério de invariância isotópica dos tensores polares atômicos para escolher entre os possíveis sinais das derivadas do momento dipolar, comparamos os tensores polares experimentais obtidos com tensores calculados teoricamente a nível HF/STO-6G e AM1. A base STO-6G foi escolhida baseada nos resultados obtidos por M.M.C.Ferreira⁽⁴²⁾ para cálculos de tensores polares para a molécula de água com

diferentes conjuntos de base. Cálculos teóricos mais refinados podem levar a resultados em melhor concordância com valores experimentais. Infelizmente, até o momento, não foi possível realizar cálculos teóricos dos tensores polares do CH_3Br com bases maiores, ou a nível MP2, CI, etc. , já que não existem na literatura bases neste nível disponíveis para átomos da terceira linha, bem parametrizados. O cálculo AM1 foi feito para que se pudesse comparar os resultados experimentais com resultados semi-empíricos.

7.2. Cálculos

Os valores das intensidades vibracionais fundamentais, coordenadas normais, geometria de equilíbrio e as definições do sinal do momento dipolar e das coordenadas de simetria foram obtidas para CH_3Br e CD_3Br da referência 38. Foram utilizadas as mesmas orientações no sistema de coordenadas cartesianas fixo no espaço da referência citada, para os cálculos realizados. Os tensores polares experimentais foram calculados a partir destes dados, usando o programa TPOLAR⁽¹⁷⁾. As componentes principais dos elementos do tensor polar foram calculadas usando uma versão para microcomputador⁽²⁹⁾ do programa ARTHUR/75. Foram feitos cálculos de orbitais moleculares *ab initio* a nível HF/STO-6G e AM1, utilizando o pacote de programas GAUSSIAN/86⁽²⁶⁾.

TABELA 7.1. Intensidades absolutas de CH_3Br e CD_3Br em fase gasosa⁽³⁸⁾.

CH_3Br			CD_3Br	
	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$A_i(\text{km/mol})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$A_i(\text{km/mol})$
A_1	ν_1 2972	19.906 ± 0.462	2157	11.127 ± 0.146
	ν_2 1305	15.388 ± 0.574	993	12.547 ± 0.412
	ν_3 611	11.186 ± 0.152	578	6.730 ± 0.086
E	ν_4 3056	5.196 ± 0.458	2293	2.200 ± 0.042
	ν_5 1445	12.591 ± 0.574	1056	5.377 ± 0.412
	ν_6 952	7.237 ± 0.061	712	1.951 ± 0.059

7.3. Resultados e discussões

Para os isótopos CH_3Br e CD_3Br , de simetria C_{3v} , a análise de componentes principais pode ser separada nas espécies de simetria A_1 e E. Na espécie A_1 temos quatro elementos do tensor polar não-nulos: $P_{zz}^{(C)}$, $P_{zz}^{(Br)}$, $P_{zx}^{(H/D)}$ e $P_{zz}^{(H/D)}$ que dependem dos sinais das derivadas $\partial p / \partial Q_i$, com $i=1,2$ e 3, correspondentes às três intensidades ativas nesta espécie de simetria, indicando que o espaço quadridimensional dos elementos do tensor polar de simetria A_1 pode ser reduzido a um espaço tridimensional no espaço das componentes principais sem perda de informações estatísticas. A matriz de dados para A_1 tem dimensão 16×4 . Na espécie de simetria E, duplamente degenerada, temos cinco elementos do tensor polar não nulos: $P_{xx/yy}^{(C)}$, $P_{xx/yy}^{(Br)}$, $P_{xx}^{(H/D)}$, $P_{xz}^{(H/D)}$ e $P_{yy}^{(H/D)}$, os quais dependem dos sinais das derivadas $\partial p / \partial Q_i$, $i = 4, 5$ e 6, correspondentes às três intensidades ativas em E. Então, três

componentes principais deverão descrever completamente a variância dos dados do tensor polar para esta espécie de simetria. A matriz de dados para E tem dimensão 16x5, cada linha correspondendo a um conjunto de sinais das derivadas e cada coluna a um elemento do tensor polar. As equações para os escores das componentes principais, para as espécies de simetria A_1 e E, são dadas na tabela 7.2.

TABELA 7.2. Equações das componentes principais para o brometo de metila.

ESPÉCIE A_1

$$CP_1 = 0.68P_{zz}^{(C)} - 0.73P_{zz}^{(Br)} + 0.02P_{zz}^{(H/D)} \quad (83,8\%)$$

$$CP_2 = 0.67P_{zz}^{(C)} + 0.61P_{zz}^{(Br)} - 0.43P_{zz}^{(H/D)} \quad (13,3\%)$$

$$CP_3 = -1.00P_{zx}^{(H/D)} \quad (2,9\%)$$

ESPÉCIE E

$$CP_1 = 0.90P_{xx}^{(C)} - 0.16P_{xx}^{(Br)} - 0.11P_{xx}^{(H/D)} + 0.04P_{xz}^{(H/D)} - 0.39P_{yy}^{(H/D)} \quad (68,6\%)$$

$$CP_2 = -0.08P_{xx}^{(C)} + 0.45P_{xx}^{(Br)} + 0.30P_{xx}^{(H/D)} - 0.64P_{xz}^{(H/D)} - 0.54P_{yy}^{(H/D)} \quad (20,2\%)$$

$$CP_3 = 0.16P_{xx}^{(C)} + 0.30P_{xx}^{(Br)} - 0.71P_{xx}^{(H/D)} - 0.47P_{xz}^{(H/D)} + 0.40P_{yy}^{(H/D)} \quad (11,2\%)$$

Na simetria A_1 , a primeira componente principal, com 83,8% da variância total, discrimina o sinal de $\partial p/\partial Q_3$, a segunda, com 13,3%, discrimina o sinal de $\partial p/\partial Q_2$ e a terceira com 2,9% o sinal de $\partial p/\partial Q_1$. O gráfico das duas primeiras componentes principais, contendo 97,1% da variância total, representado na figura 7.1, mostra que o critério de invariância isotópica e o cálculo de orbitais moleculares *ab initio*, a nível HF/STO-6G e o AM1, favorecem a escolha dos conjuntos de sinais (+--). O valor

CNDO, calculado por Straten e Smit⁽⁹⁸⁾, favorece o conjunto de sinais (+--+), veja tabela A.3.3, no apêndice 3. O resultado obtido por Newton e Person⁽⁴⁴⁾, para esta espécie de simetria, utilizando as intensidades de Dickson, Mills e Crawford⁽⁴⁰⁾, em que escolhem o sinal (+--+), concorda com o valor experimental obtido a partir das intensidades de Straten e Smit⁽⁹⁸⁾. O campo de força utilizado nos dois cálculos é o mesmo.

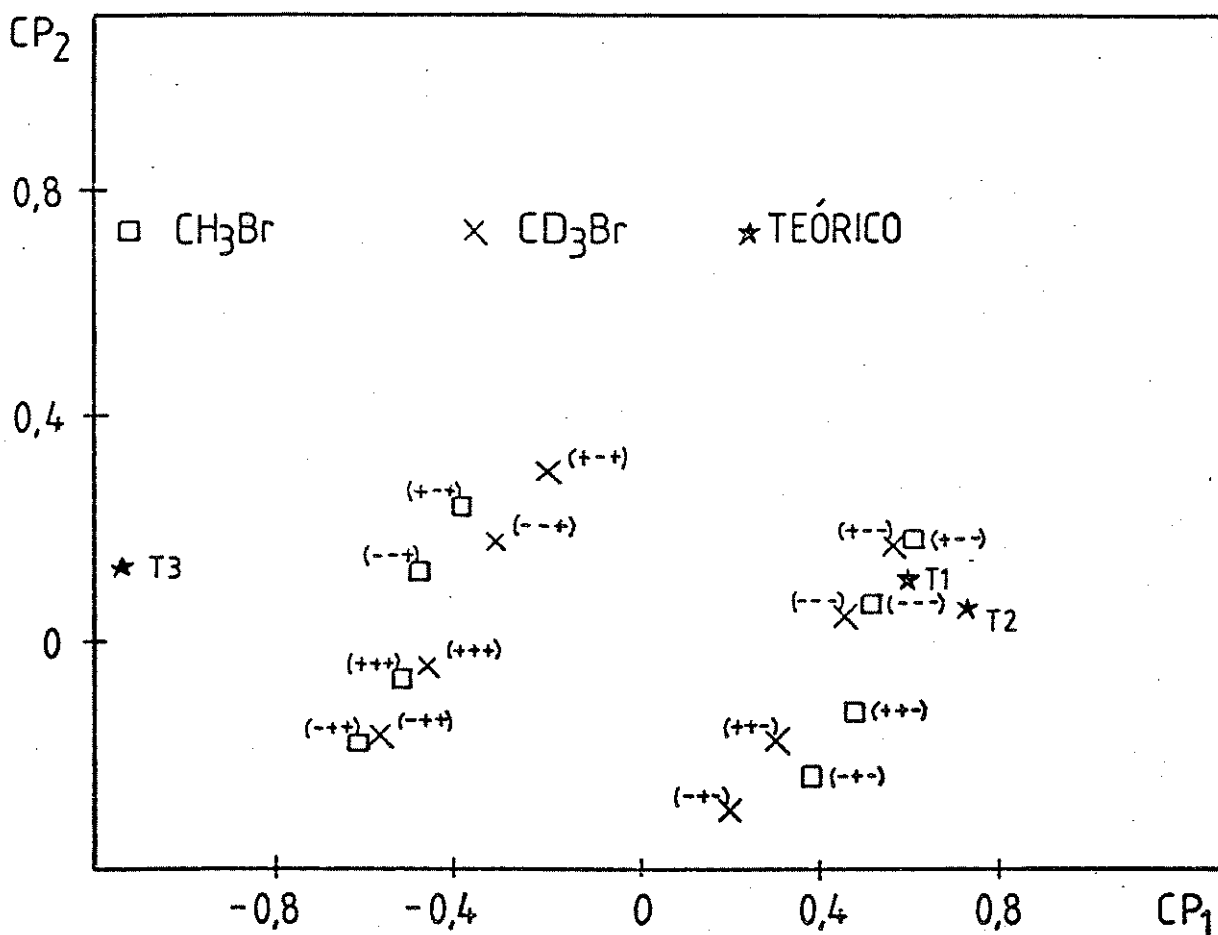


Figura 7.1. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais dos dados do tensor polar para a espécie de simetria A_1 de CH_3Br e CD_3Br . T1 = STO-6G, T2 = AM1 e T3 = CNDO.

TABELA 7.3. Valores dos elementos do tensor polar preferido para CH_3Br e CD_3Br e erros estimados^(a)

A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(Br)}$	$P_{zx}^{(H)}$	$P_{zz}^{(H)}$	
(+--)	0.519 ± 0.028	-0.322 ± 0.018	-0.050 ± 0.004	-0.066 ± 0.004	
(---)	0.370 ± 0.038	-0.321 ± 0.020	0.110 ± 0.008	-0.017 ± 0.006	
erro ^a	± 0.004	± 0.003	± 0.001	± 0.001	
REF. 38	0.521 ± 0.016	-0.322 ± 0.006	-0.052 ± 0.003	-0.066 ± 0.003	
CNDO ⁽³⁸⁾	-0.676	0.924	-0.024	-0.033	
STO-6G	0.482	-0.370	-0.056	-0.037	
AM1	0.539	-0.500	-0.059	-0.013	
REF. 41	0.488 ± 0.001	-0.299 ± 0.010	-0.050 ± 0.001	-0.063 ± 0.003	
E	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(Br)}$	$P_{xx}^{(H)}$	$P_{xz}^{(H)}$	$P_{yy}^{(H)}$
(+--)	0.056 ± 0.003	-0.145 ± 0.001	-0.026 ± 0.004	-0.040 ± 0.001	0.085 ± 0.005
(--)	-0.051 ± 0.011	-0.145 ± 0.001	0.047 ± 0.004	-0.017 ± 0.001	0.084 ± 0.004
(-++)	0.071 ± 0.002	-0.135 ± 0.006	0.072 ± 0.001	-0.056 ± 0.008	-0.030 ± 0.004
(---)	0.065 ± 0.034	-0.214 ± 0.016	0.036 ± 0.004	0.060 ± 0.016	0.064 ± 0.006
erro ^a	± 0.003	± 0.001	± 0.001	± 0.001	± 0.002
REF. 38	0.057 ± 0.010	-0.146 ± 0.001	-0.026 ± 0.003	-0.041 ± 0.003	0.085 ± 0.004
CNDO ⁽³⁸⁾	-0.054	-0.066	-0.015	-0.139	0.096
STO-6G	0.045	-0.176	0.027	-0.009	0.060
AM1	-0.127	-0.141	0.100	-0.026	0.079
REF. 41	0.167 ± 0.032	-0.215 ± 0.010	-0.036 ± 0.004	0.038 ± 0.008	0.068 ± 0.009

(a) Unidades em eletrons. Erros estimados ver capítulo 5.

Para a espécie de simetria E, não conseguimos discriminar entre os possíveis pares de sinais, utilizando simplesmente os sinais das componentes principais, como na espécie A_1 , veja tabela A.3.4, no apêndice 3. Apesar da figura 7.2 indicar o conjunto (+--) como o de maior invariância isotópica e com melhor concordância com o valor *ab initio*, existem nas vizinhanças três

valor experimental, para o mesmo conjunto de sinais calculado com as intensidades de Straten e Smit⁽³⁸⁾. Entretanto, Abatte e Gussoni⁽⁹⁾ observaram que o conjunto de sinais escolhido por Newton e Person não é o que apresenta maior invariância isotópica, mesmo para as moléculas estudadas (CH_3F e CH_3Cl). Outros resultados, tais como efeito Stark, análise de Coriolis e comparação com resultados CNDO, tiveram prioridade na escolha dos sinais por Newton e Person.

7.4. Conclusões

A análise de componentes principais permite observar que os elementos dos tensores polares atômicos não são tão sensíveis ao valor da intensidade, visto que os tensores polares calculados a partir das intensidades de Dickson, Mills e Crawford por Newton e Person estão em boa concordância com os calculados a partir das intensidades de Straten e Smit, veja a tabela 7.3. Entretanto, tais parâmetros são bastante sensíveis ao sinal das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais. Além disso, podemos notar que o critério de invariância isotópica sozinho não é, em geral, suficiente para escolher entre os possíveis sinais das derivadas. Cálculos teóricos *ab initio* ou semi-empíricos podem ajudar nesta escolha, desde que conheçamos o limite de confiança que podemos ter nestes valores. Para sanar quaisquer dúvidas, a respeito do possível conflito entre as diferentes alternativas de escolher os sinais das derivadas do momento dipolar no caso das

moléculas CH_3X , como chamado por Abbate e Gussoni, resolvemos estudar a molécula CH_3F , para a qual temos dados recentes de intensidades para CD_3F .

CAPÍTULO 8

A MOLÉCULA DE FLUORETO DE METILA

8.1. Introdução

Existem na literatura, vários trabalhos referentes ao estudo das intensidades infravermelhas do fluoreto de metila^(9,11,31,41,49). Encontramos dois conjuntos diferentes de intensidades experimentais, o primeiro publicado por Russel, Needham e Overend⁽³¹⁾, que chamaremos RNO e o segundo, publicado por Kondo e Saeki⁽⁴¹⁾, que chamaremos KS. Ambos conjuntos de intensidades são dados na tabela 8.1. O conjunto de intensidades KS é basicamente o mesmo conjunto RNO, a diferença ficando por conta da intensidade em ν_6 para o CD_3F , uma intensidade fraca, que em RNO é $0,36 \text{ km.mol}^{-1}$ e em KS é $5,2 \text{ km.mol}^{-1}$, cerca de 14 vezes maior ! Apesar disto, utilizando a regra da soma G de intensidades, verificamos que ambos conjuntos são isotopicamente invariantes dentro do erro experimental; veja tabela 8.2.

Usando primeiro o critério de invariância isotópica, vamos observar quais os sinais escolhidos para as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais para cada um dos dois conjuntos de intensidades disponíveis. Em seguida vamos comparar os resultados experimentais com valores teóricos *ab initio* calculados com diferentes conjuntos de base e com resultados semi-empíricos e verificar qual o conjunto de sinais

indicado. Finalmente, podemos utilizar os resultados de Coriolis obtidos por DiLauro e Mills⁽⁴⁹⁾ para escolher entre os possíveis conjuntos de sinais indicados pelos critérios anteriores.

TABELA 8.1. Intensidades^(91,11) e frequências harmônicas⁽⁴⁶⁾ para o fluoreto de metila^(a).

CH ₃ F				CD ₃ F			
	<i>i</i>	ν_i	RNO	KS ^b	ν_i	RNO	KS
A ₁	1	3031.2	24.7(2.5)		2173.0	21.3(2.2)	23.3(1.4)
	2	1490.2	0.9(0.3)		1152.7	41.4(4.2)	37.7(1.1)
	3	1059.2	95.0(9.5)		1001.7	73.4(7.4)	66.7(1.5)
E	4	3131.5	61.0(6.1)		2328.5	38.4(3.9)	38.7(0.8)
	5	1497.8	8.7(0.9)		1087.2	4.7(0.5)	4.5(0.5)
	6	1206.4	2.6(0.3)		925.6	0.36(0.3)	5.2(0.3)

a) Intensidades em km/mol e frequências em cm⁻¹.

b) Intensidades KS para CH₃F são as mesmas de RNO.

TABELA 8.2. Contribuições da Regra da Soma G (unidades em Km.mol⁻¹).

	$(\sum A_i)_{exp.}$	Ω^a	$(\sum A_i)_{exp.} + \Omega$
CH ₃ F ^b	192.6±19.6	19.794	212.4±19.6
CD ₃ F ^b	179.56±18.5	24.736	204.3±18.6
CH ₃ F ^c	192.6±19.6	19.794	212.4±19.6
CD ₃ F ^c	176.1±5.6	24.736	200.9±5.6

a) Os valores de Ω foram calculados como descrito por W. B. Person e J. H. Newton no J. Chem. Phys. 61,1040(1974).

b) Valores obtidos usando dados RNO.

c) Valores obtidos usando dados KS.

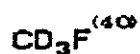
8.2. Cálculos

Para uma análise coerente, vamos utilizar a mesma geometria, campo de força⁽⁴⁴⁾, coordenadas de simetria⁽⁴⁰⁾ e momento dipolar⁽⁴⁵⁾ para ambos conjuntos. A descrição das coordenadas internas e dos eixos cartesianos é dada na figura 8.1. Os dados de geometria e momento dipolar são dados na tabela 8.3, as coordenadas de simetria são descritas na tabela 8.4 e o campo de força na tabela 8.5. A matriz L calculada por nós, tabela 8.6, é praticamente idêntica à matriz L de Kondo e Saeki⁽⁴¹⁾. Os elementos L_{22} e L_{23} em A_1 e L_{55} , L_{56} , L_{65} e L_{66} em E para CH_3F são respectivamente iguais a 1.404, 0.169, 1.511, -0.204, 0.303 e 0.953, na referência 11 e 1.391, 0.168, 1.497, -0.194, 0.294 e 0.947 na matriz L calculada por nós. Também os elementos L_{12} , L_{21} , L_{22} , L_{23} , L_{32} e L_{33} em A_1 e L_{55} , L_{56} , L_{65} e L_{66} em E para CD_3F são praticamente iguais. O sinal na primeira coluna da matriz L para a espécie E para CD_3F é diferente. Os valores destes últimos elementos na referência 11, são respectivamente iguais a -0.003, -0.129, 1.019, -0.364, 0.256, 0.257, 1.109, 0.036, 0.046 e 0.750 e os calculados -0.004, -0.127, 0.997, -0.394, 0.265, 0.249, 1.097, 0.037, 0.040 e 0.744. Os dados de intensidade, juntamente com as frequências harmônicas⁽⁴⁶⁾, para ambos conjuntos, são dados na tabela 8.1.

TABELA 8.3. Geometria de equilíbrio⁽⁴⁷⁾ e momento dipolar de equilíbrio⁽⁴⁵⁾ para o fluoreto de metila.

$$r(\text{CF}) = 1.389 \text{ \AA} \quad r(\text{CH}) = 1.0947 \text{ \AA} \quad \alpha = 110.3167^\circ \quad p^\circ = -1.86 \text{ D}$$

TABELA 8.4. Definição das coordenadas de simetria para CH_3F e



$$(k = -3\text{sen}\beta\cos\beta/\text{sena}, p = k(3k^2 + 3)^{-1/2} \text{ e } q = (3k^2 + 3)^{-1/2})$$

A_1			E		
S_1	$3^{-1/2}(r_1 + r_2 + r_3)$		$S_{4x} 6^{-1/2}(2r_1 - r_2 - r_3)$	$S_{4y} 2^{-1/2}(r_2 - r_3)$	
S_2	$p(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) - q(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)$		$S_{5x} 6^{-1/2}(2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$	$S_{5y} 2^{-1/2}(\alpha_2 - \alpha_3)$	
S_3	R		$S_{6x} 6^{-1/2}(2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3)$	$S_{6y} 2^{-1/2}(\beta_2 - \beta_3)$	

TABELA 8.5. Campo de Força⁽⁴⁴⁾ para o fluoreto de metila.

A_1				E			
F_{11}	5.361	F_{22}	0.717	F_{44}	5.273	F_{55}	0.579
F_{12}	0.092	F_{23}	-0.637	F_{45}	-0.137	F_{56}	-0.061
F_{13}	0.374	F_{33}	5.665	F_{46}	0.104	F_{66}	0.892

TABELA 8.6. Matriz L para o fluoreto de metila.

	A_1			E		
CH_3F	1.008	-0.022	-0.016	1.051	0.020	-0.002
	-0.063	1.391	0.168	0.112	1.497	-0.194
	-0.038	0.080	0.358	-0.118	0.294	0.947
CD_3F	0.722	-0.004	0.002	0.780	-0.003	0.014
	-0.127	0.997	-0.394	0.192	1.097	0.037
	-0.063	0.265	0.249	-0.167	0.040	0.744

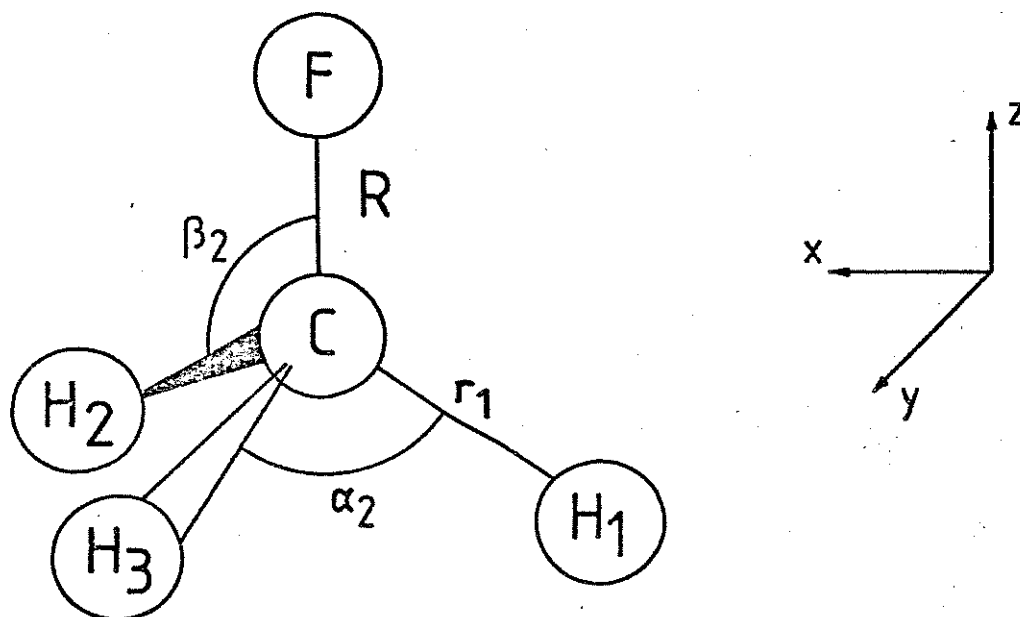


Figura 8.1. Definição das coordenadas internas e dos eixos cartesianos para o fluoreto de metila.

8.3. Resultados e discussões

O tamanho dos símbolos que representam, nas figuras de 8.2 a 8.5, os escores dos elementos dos possíveis tensores polares experimentais para ambos análogos isotópicos, CH_3F e CD_3F , tem aproximadamente o valor das incertezas nos escores das componentes principais, propagadas a partir das incertezas nas intensidades experimentais obtidas da literatura, como visto anteriormente. Vale lembrar que os possíveis erros devidos as coordenadas normais, campo de força, etc, não foram computados no cálculo destas incertezas. No caso da comparação dos dois conjuntos de

intensidades, como a única mudança no cálculo dos tensores polares são as intensidades, os erros devidos a outras fontes serão constantes em ambos conjuntos e não devem influenciar nesta comparação. Mas, no caso da comparação dos tensores polares dos isótopos CH_3F e CD_3F para um mesmo conjunto de intensidades, a incerteza nos escores pode ser maior do que a considerada nas figuras.

Para a orientação dada na figura 8.1, os tensores polares atômicos para CH_3F e CD_3F , podem ser escritos como:

$$P_X^{(A)} = \begin{bmatrix} P_{xx}^{(A)} & 0 & 0 \\ 0 & P_{yy}^{(A)} & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz}^{(A)} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad P_X^{(H)} = \begin{bmatrix} P_{xx}^{(H)} & 0 & P_{xz}^{(H)} \\ 0 & P_{yy}^{(H)} & 0 \\ P_{zx}^{(H)} & 0 & P_{zz}^{(H)} \end{bmatrix}$$

onde $P_{xx}^{(A)} = P_{yy}^{(A)}$, $A = \text{C, F}$ e H é a notação padrão para hidrogênio e deutério.

Os elementos do tensor polar para os dois análogos isotópicos do fluoreto de metila considerados, CH_3F e CD_3F , podem ser separados em duas espécies de simetria A_1 e E . Na espécie A_1 temos quatro elementos não nulos: $P_{zz}^{(C)}$, $P_{zz}^{(F)}$, $P_{zx}^{(H)}$ e $P_{zz}^{(H)}$ e na espécie de simetria E temos cinco: $P_{xx}^{(C)}$, $P_{xx}^{(F)}$, $P_{xx}^{(H)}$, $P_{xz}^{(H)}$ e $P_{yy}^{(H)}$ que precisam ser considerados. As matrizes de dados para as espécies A_1 e E têm, respectivamente, dimensões de 16×4 e 16×5 , cada linha correspondendo a um conjunto de sinais da derivadas e cada coluna a um elemento do tensor polar e são dadas nas tabelas A.1.5 e A.1.6 para as intensidades RNO e nas tabelas A.1.7 e A.1.8 para as intensidades KS, no apêndice 1. As equações para os escores das componentes principais para ambas espécies de simetria são dadas na tabela 8.7. Três componentes principais descrevem

completamente a variância nos dados do tensor polar para cada espécie de simetria de cada um dos conjuntos de dados. Estas componentes correspondem às três intensidades experimentais para ambas espécies isotópicas da molécula de fluoreto de metila, para cada espécie de simetria. Os escores das duas primeiras componentes principais, para os possíveis sinais das derivadas $\partial p / \partial Q_i$ ($i = 1, 2, 3$ para A_1 e $i = 4, 5, 6$ para E) são plotados nas figuras 8.2 e 8.3 para a espécie A_1 e na figuras 8.4 e 8.5 para a espécie E , respectivamente para os conjuntos RNO⁽³¹⁾ e KS⁽⁴⁴⁾ de intensidades.

O gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais na figura 8.2, nos dá uma representação aproximada, contendo 99,1% da variância total do espaço quadridimensional varrido pelos valores dos elementos do tensor polar da espécie A_1 , calculados com intensidades RNO. O critério da invarância isotópica favorece a escolha dos sinais ($\pm--$) ou ($\pm++$), enquanto que os resultados *ab initio* e semi-empíricos favorecem claramente ($+--$). Podemos verificar que a distância entre os pontos $(---)^H(---)^D$ é ligeiramente menor do que a distância entre os pontos $(+--)^H(+--)^D$ (0,127 e 0,143, respectivamente). Notamos ainda, que a indecisão quanto aos sinais das derivadas para CH_3F é $(\pm\pm-)^H$, enquanto que para CD_3F é $(\pm--)^D$. Era de se esperar que isso ocorresse, desde que as intensidades ν_1 e ν_2 para CH_3F são bem menores do que ν_3 (respectivamente, 24,7, 0,9 e 95,0 $km.mol^{-1}$), enquanto que para CD_3F a intensidade ν_2 não é tão pequena em relação à ν_3 (21,3, 41,4 e 73,4 $km.mol^{-1}$); veja tabela 8.1.

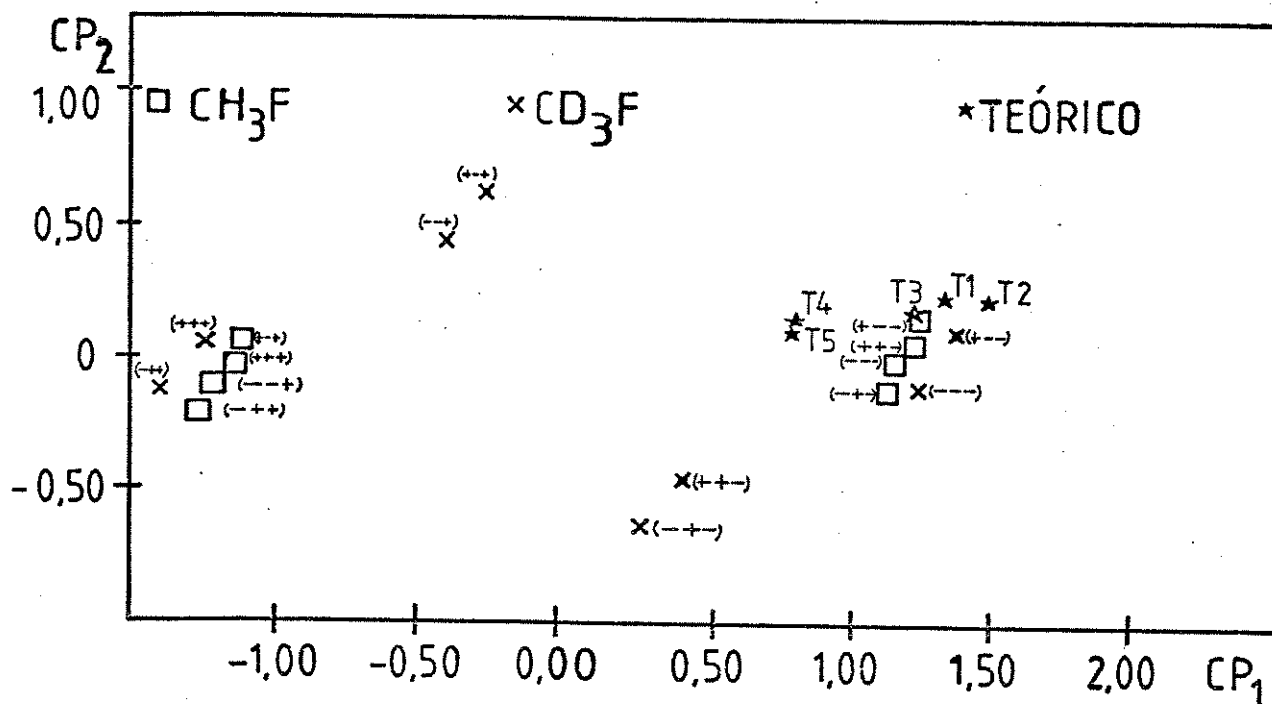


Figura 8.2. Gráficos dos escores das duas primeiras componentes principais dos dados do tensor polar para a espécie de simetria A_1 , com intensidades RNO, para o fluoreto de metila. T1 = CISD/6-31G+(d), T2 = 6-31G**, T3 = 4-31G, T4 = CNDO/2 e T5 = AM1.

Na figura 8.3, temos os dados para todos os possíveis sinais das derivadas de simetria A_1 , obtidos a partir das intensidades de Kondo e Saeki. Observamos que realmente, neste caso, a invariância aumenta, e apesar de ser agora possível definir que a maior invariância entre $(+--)^H(+--)^D$ e $(---)^H(---)^D$ está com o primeiro par, aparece um terceiro par que apresenta maior invariância ainda: $(-+-)^H(---)^D$; respectivamente, a distância entre estes pontos são 0,087, 0,102 e 0,077.

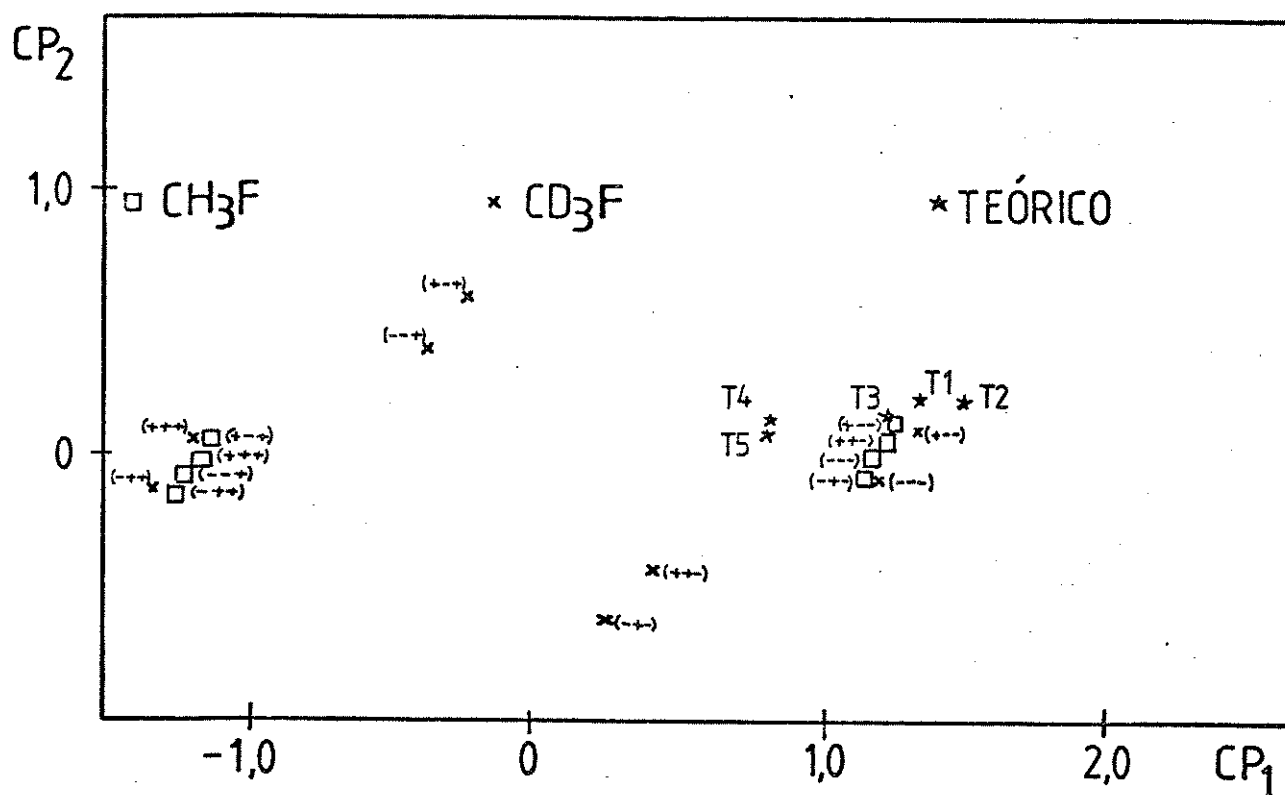


Figura 8.3. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais dos dados do tensor polar para a espécie de simetria A_1 , com intensidades KS, para o fluoreto de metila. T1 = CISD/6-31G+(d), T2 = 6-31G**, T3 = 4-31G, T4 = CNDO/2 e T5 = AM1.

TABELA 8.7. Equações das componentes principais.

ESPÉCIE A_1 (DADOS KS)

$$CP_1 = 0.63p_{zz}^{(C)} - 0.78p_{zz}^{(F)} + 0.05p_{zz}^{(H)} \quad (92.8)^{(a)}$$

$$CP_2 = 0.72p_{zz}^{(C)} + 0.55p_{zz}^{(F)} + 0.04p_{zx}^{(H)} - 0.04p_{zz}^{(H)} \quad (6.1)$$

$$CP_3 = -0.03p_{zz}^{(C)} - 0.02p_{zz}^{(F)} + 1.00p_{zx}^{(H)} + 0.02p_{zz}^{(H)} \quad (1.1)$$

ESPÉCIE E (DADOS KS)

$$CP_1 = 0.85p_{xx}^{(C)} - 0.05p_{xx}^{(F)} - 0.50p_{xx}^{(H)} - 0.14p_{xz}^{(H)} - 0.04p_{yy}^{(H)} \quad (87.0)$$

$$CP_2 = -0.31p_{xx}^{(C)} + 0.57p_{xx}^{(F)} - 0.44p_{xx}^{(H)} - 0.56p_{xz}^{(H)} + 0.27p_{yy}^{(H)} \quad (8.1)$$

$$CP_3 = 0.16p_{xx}^{(C)} + 0.34p_{xx}^{(F)} + 0.40p_{xx}^{(H)} - 0.41p_{xz}^{(H)} - 0.73p_{yy}^{(H)} \quad (4.9)$$

ESPÉCIE A_1 (DADOS RNO)

$$CP_1 = 0.62p_{zz}^{(C)} - 0.78p_{zz}^{(F)} + 0.05p_{zz}^{(H)} \quad (92.7)$$

$$CP_2 = 0.72p_{zz}^{(C)} + 0.55p_{zz}^{(F)} + 0.06p_{zx}^{(H)} - 0.04p_{zz}^{(H)} \quad (6.4)$$

$$CP_3 = -0.04p_{zz}^{(C)} - 0.03p_{zz}^{(F)} + 1.00p_{zx}^{(H)} + 0.03p_{zz}^{(H)} \quad (0.9)$$

ESPÉCIE E (DADOS RNO)

$$CP_1 = 0.84p_{xx}^{(C)} - 0.02p_{xx}^{(F)} - 0.51p_{xx}^{(H)} - 0.17p_{xz}^{(H)} - 0.04p_{yy}^{(H)} \quad (91.4)$$

$$CP_2 = -0.32p_{xx}^{(C)} + 0.09p_{xx}^{(F)} - 0.58p_{xx}^{(H)} - 0.03p_{xz}^{(H)} + 0.74p_{yy}^{(H)} \quad (6.1)$$

$$CP_3 = -0.18p_{xx}^{(C)} + 0.65p_{xx}^{(F)} - 0.08p_{xx}^{(H)} - 0.69p_{xz}^{(H)} - 0.24p_{yy}^{(H)} \quad (2.5)$$

(a) entre parenteses a variancia explicada.

Para a espécie de simetria A_1 , os cálculos teóricos a nível Hartree-Fock e o CISD/6-31G+(d)⁽⁸⁾ indicam o par (+--). Os cálculos CNDO/2⁽⁴⁴⁾ e AM1 não são suficientes para indicar qualquer conjunto de sinais em nenhum dos dois gráficos. Um outro fato observado é que os valores médios dos elementos do tensor polar, obtidos por Newton e Person e os obtidos por cálculos a

partir de intensidades RNO, mas com diferente campo de força, por nós, para o conjunto de sinais escolhido ($+-$), são iguais, dentro do erro estimado.

Para a espécie de simetria E, observamos na figura 8.4 a maior invariância isotópica entre os pares $(+++)^H(+++)^D$ e $(+-+)^H(+-+)^D$, e o par indicado por cálculos de orbitais moleculares é $(+++)^H(+++)^D$. O gráfico na figura 8.4 tem 97,5% da variância total dos dados, sendo que a CP1 contém 91,4%. Podemos ver que esta componente escolhe o sinal para a derivada $\partial p / \partial Q_4$ (A_4 é a maior intensidade para ambos isótopos para a simetria E, representando 84,4% da intensidade total em E para CH_3F e 88,4% para CD_3F). Aqui, a indecisão fica entre os pares $(+ \pm \pm)^H(+ \pm \pm)^D$. Na figura 8.5, onde a intensidade A_6 para o isótopo CD_3F é maior⁽⁴¹⁾, a indecisão fica entre os pares $(++-)^H(++-)^D$ e $(+-+)^H(+-+)^D$. Os cálculos de orbitais moleculares a nível HF indicam o primeiro par, mas o segundo par apresenta maior invariância isotópica (distâncias calculadas entre os pontos do primeiro e segundo par são, respectivamente, 0,032 e 0,021). Então, pela análise de componentes principais, notamos que para o conjunto RNO de intensidades, só decidimos o sinal de $\partial p / \partial Q_4$, enquanto que ao utilizar o conjunto KS, a indecisão sobre $\partial p / \partial Q_6$ desaparece, mas permanece a dúvida quanto ao sinal de $\partial p / \partial Q_5$. Para esta espécie de simetria, o par escolhido por Newton e Person é um dos pares com menor invariância. O cálculo CNDO/2, utilizado por estes autores para decidir pelo par ($+-$), indicaria antes ($+++$).

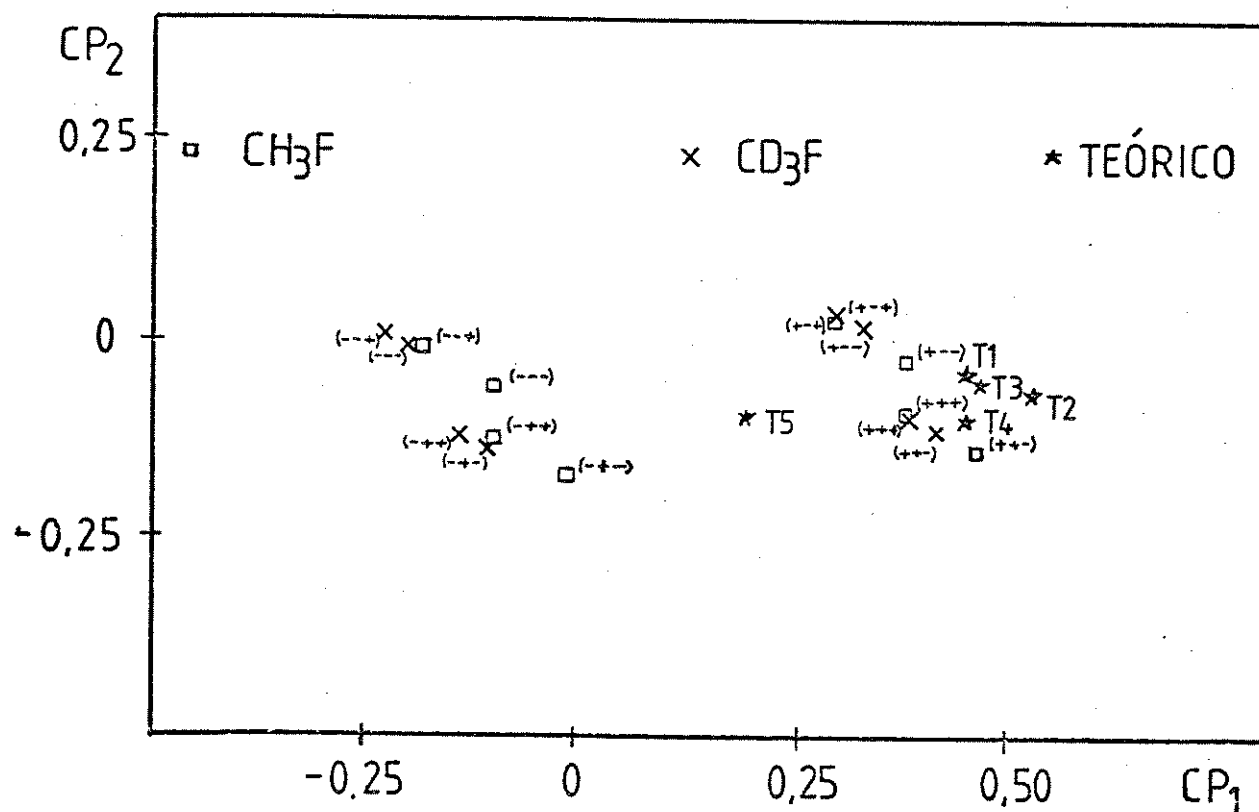


Figura 8.4. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais dos dados do tensor polar para a espécie de simetria E, com intensidades RNO, para o fluoreto de metila. T1 = CISD/6-31G+(d), T2 = 6-31G**, T3 = 4-31G, T4 = CNDO/2 e T5 = AM1.

A análise de Coriolis⁽⁴⁹⁾ indica que o sinal de $\partial p / \partial Q_2$ deve ser o mesmo de $\partial p / \partial Q_5$ e que o sinal de $\partial p / \partial Q_3$ deve ser igual ao de $\partial p / \partial Q_6$. Neste caso, considerando que o conjunto de sinais indicado para a espécie A_1 é $(+--)$, podemos indicar para a espécie E $(+--)$ ou $(---)$ como possíveis combinações de sinais. Para qualquer um dos dois conjuntos de intensidades utilizados, a combinação $(+--)(+--)$ é a que fornece resultados em melhor

concordância com os resultados dos cálculos com orbitais
moleculares dados aqui.

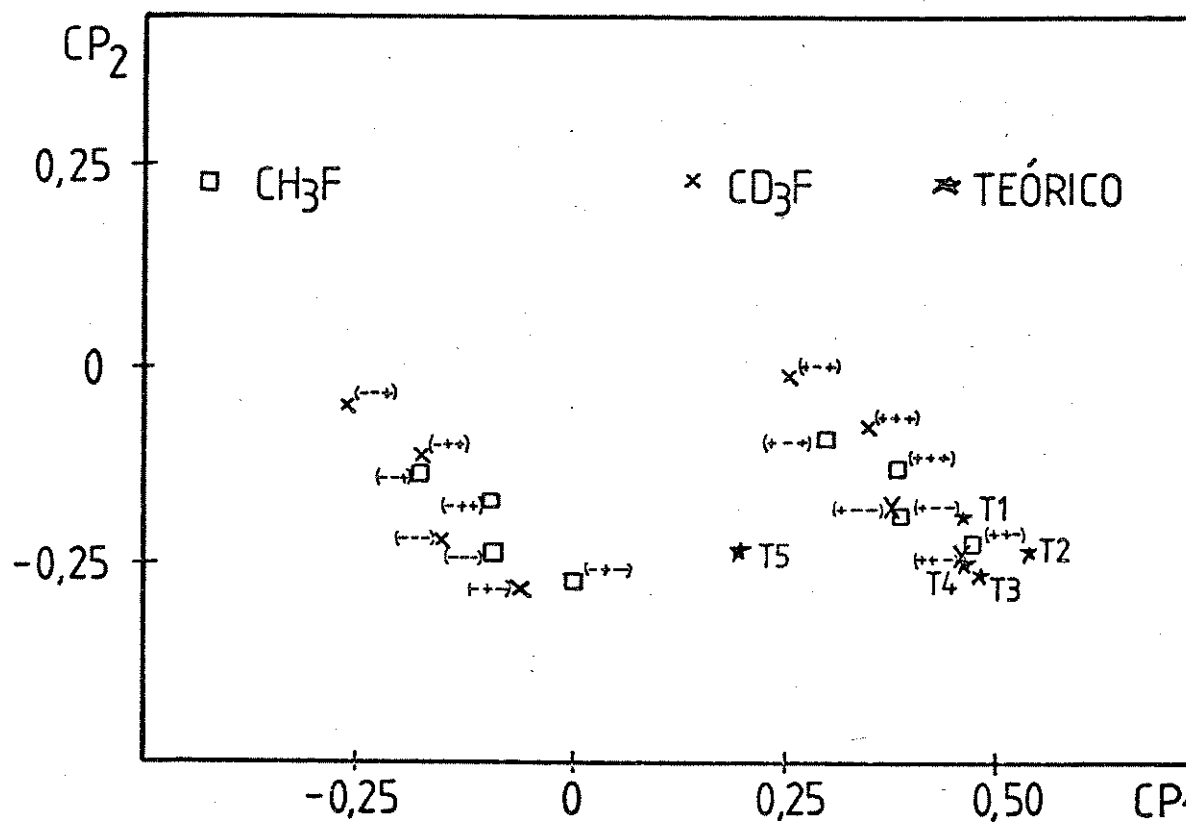


Figura 8.5. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais dos dados do tensor polar para a espécie de simetria E, com intensidades KS, para o fluoreto de metila. T1 = CISD/6-31G+(d), T2 = 6-31G**, T3 = 4-31G, T4 = CNDO/2 e T5 = AM1.

8.4. Conclusões

Para cada espécie de simetria, utilizando o método das componentes principais, foi possível além de comparar os elementos de cada espécie de simetria de todos os possíveis tensores polares experimentais de ambos análogos isotópicos, comparar os elementos dos tensores obtidos a partir de dois conjuntos de intensidades experimentais diferentes. Além disso, foi possível compará-los com elementos de tensores, obtidos a partir das mesmas intensidades (RNO), mas com campo de força diferente (tensores calculados por Newton e Person). E, ainda, a possibilidade de incluir tensores polares obtidos por cálculos de orbitais moleculares *ab initio* e/ou semi-empíricos facilitou a escolha do tensor polar experimental, além de permitir uma comparação entre os diferentes cálculos realizados.

Para resolver a ambigüidade nos sinais das derivadas dipolares do fluoreto de metila, foi necessário, além da comparação isotópica e dos valores teóricos, informações da análise de Coriolis. O conjunto de sinais preferido para esta molécula neste estudo é $(+--)(+--)$.

TABELA 8.8. Valores médios entre o par de análogos isotópicos preferido dos elementos do tensor polar experimental, dos obtidos da literatura e dos calculados por métodos de orbitais moleculares *ab initio* e semi-empíricos e os erros estimados em unidades atômicas, para a espécie de simetria A_1 .

A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(F)}$	$P_{zx}^{(H)}$	$P_{zz}^{(H)}$
$(+--)^{KS}$	0.902 ± 0.021	-0.922 ± 0.056	-0.083 ± 0.010	0.007 ± 0.009
ref.11	0.908 ± 0.030	-0.916 ± 0.049	-0.082 ± 0.007	0.002 ± 0.006
erro ^{KS}	± 0.032	± 0.030	± 0.006	± 0.005
$(+--)^{RNO}$	0.919 ± 0.045	-0.945 ± 0.089	-0.080 ± 0.006	0.009 ± 0.015
ref.41	0.955 ± 0.046	-0.933 ± 0.059	-0.066 ± 0.002	-0.007 ± 0.004
erro ^{RNO}	± 0.049	± 0.049	± 0.008	± 0.010
$T1^{(8)}$	1.009	-0.903	-0.078	-0.035
T2	1.098	-1.033	-0.074	-0.028
T3	0.893	-0.849	-0.056	-0.015
$T4^{(41)}$	0.606	-0.527	-0.046	-0.027
T5	0.560	-0.547	0.003	-0.004

T1 = CISD/6-31G+(d)

T2 = HF/6-31G**

T3=HF/4-31G

T4 = CNDO/2

T5 =AM1

TABELA 8.9. Valores médios entre o par de análogos isotópicos preferido dos elementos do tensor polar experimental, dos tensores experimentais da literatura, dos tensores calculados por métodos de orbitais moleculares *ab initio* e semi-empíricos e erros estimados, em unidades atômicas, para a espécie de simetria E.

E	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xx}^{(H)}$	$P_{xz}^{(H)}$	$P_{yy}^{(H)}$
(+--) ^{KS*}	.359±.011	-.278±.001	-.125±.001	-.016±.003	.071±.010
(++-) ^{KS}	.466±.001	-.271±.014	-.102±.003	-.047±.016	-.028±.007
ref. 11	.355±.010	-.272±.001	-.126±.001	-.015±.002	.070±.011
erro ^{KS}	.013	.003	.006	.004	.004
(+--) ^{RNO*}	.332±.049	-.256±.030	-.124±.001	-.035±.023	.073±.012
(+++) ^{RNO}	.369±.006	-.200±.005	-.094±.001	-.105±.004	-.019±.002
(+-+) ^{RNO}	.260±.004	-.206±.009	-.118±.004	-.074±.009	.082±.001
ref. 41	.331±.035	-.255±.023	-.123±.001	-.039±.018	.073±.009
erro ^{RNO}	.023	.008	.009	.009	.004
T1 ⁸	.431	-.282	-.153	-.042	.047
T2	.513	-.316	-.171	-.033	.039
T3	.465	-.376	-.132	-.031	.073
T4 ⁴¹	.456	-.294	-.119	-.006	.008
T5	.227	-.260	.010	.021	.012

CAPÍTULO 9

A MOLECULA DE FLUORETO DE METILENO

9.1. Introdução

A interpretação das intensidades vibracionais do fluoreto de metileno, em termos de sua configuração eletrônica, é de interesse por diversas razões. A transferibilidade dos tensores polares dos átomos de flúor e de hidrogênio, dentro da série dos fluorometanos, tem sido objeto de diversos estudos^(52 a 54). Modelos de eletronegatividade para o cálculo da derivada dipolar média do carbono⁽⁴⁸⁾, cargas efetivas⁽⁴⁹⁾ e somas de intensidades de bandas fundamentais⁽⁴⁹⁾, têm sido propostos usando-se halometanos como exemplos. Tanto a transferibilidade como os modelos de eletronegatividade devem ser válidos para CH_2F_2 , se as mudanças em sua configuração eletrônica durante vibrações pequenas forem similares à dos outros fluorometanos. Mesmo após diferentes grupos de pesquisa^(46,55,56) terem medido as intensidades fundamentais, em fase gasosa, de CH_2F_2 e CD_2F_2 , as ambigüidades nos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais não foram completamente resolvidas. Kondo, Nakanaga e Saeki (KNS)⁽⁵⁵⁾ indicam que dois conjuntos de sinais alternativos das derivadas do momento dipolar de simetria B_1 são possíveis soluções. A solução preferida, considerando o critério de invariância isotópica, implica que para o estiramento antissimétrico das ligações de CH, os átomos de H apontam na mesma

direção do pólo positivo do momento dipolar induzido em CH_2F_2 . Esta polaridade da mudança de sinal, para uma vibração do tipo estiramento CH, não foi encontrada em nenhuma outra molécula saturada⁽³²⁾. De fato, esta polaridade foi determinada somente para ligações CH, adjacentes a ligações triplas, em HCN ⁽³²⁾, C_2H_2 ⁽³²⁾ e HC_3N ⁽⁵⁷⁾. A solução alternativa, favorecida por argumentos de valência química e resultados de cálculos de orbitais moleculares semi-empíricos, implica que as mudanças na configuração eletrônica de CH_2F_2 são similares às encontradas nos outros fluorometanos.

Para tentar resolver esta incerteza, fizemos diversos cálculos de orbitais moleculares *ab initio* para CH_2F_2 . Os valores teóricos dos tensores polares, obtidos destes resultados, são comparados com os valores experimentais obtidos para todas as possíveis alternativas de sinais das derivadas do momento dipolar, em relação às coordenadas normais experimentais, usando a análise de componentes principais, como nas aplicações anteriores. Veremos que, para a espécie de simetria B_1 , o critério de invariância isotópica e os resultados de cálculos de orbitais moleculares *ab initio* sugerem claramente que diferentes conjuntos de sinais podem ser escolhidos como o correto.

9.2. Cálculos

Os valores das intensidades vibracionais fundamentais experimentais, das coordenadas normais, da geometria de equilíbrio, e as definições do sinal do momento dipolar e das

coordenadas de simetria foram obtidas da referência 55. A orientação das moléculas CH_2F_2 e CD_2F_2 no sistema de coordenadas cartesianas fixo no espaço, desta mesma referência, foi usada em nossos cálculos. Os tensores polares experimentais foram calculados a partir destes dados com o programa TPOLAR⁽¹⁷⁾. As componentes principais dos elementos do tensor polar foram calculadas, usando a versão para microcomputadores⁽²⁹⁾, já citada, do programa ARTHUR/75. Os cálculos de orbitais moleculares foram feitos com o programa GAUSSIAN/86⁽²⁶⁾, com exceção dos resultados MP2/6-311+G(d,p), que foram obtidos no material suplementar da referência de Fox e Schlegel⁽⁹⁾, gentilmente enviado pelo prof. H. B. Schlegel.

9.3. Representação das componentes principais dos elementos do tensor polar de $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{F}_2$.

Os elementos do tensor polar da espécie de simetria A_1 não nulos são: $P_{zz}^{(C)}$, $P_{zx}^{(H/D)}$, $P_{zz}^{(H/D)}$, $P_{zy}^{(F)}$ e $P_{zz}^{(F)}$. Existem quatro bandas fundamentais infravermelhas ativas, para esta espécie de simetria. O espaço pentadimensional do tensor polar de simetria A_1 pode ser reduzido ao espaço quadridimensional das componentes principais.

Uma das transições vibracionais desta espécie de simetria para CH_2F_2 , é muito fraca para ser medida; então, CH_2F_2 e CD_2F_2 têm respectivamente oito (2^3) e dezesseis (2^4) possíveis conjuntos alternativos de sinais. A matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria A_1 para o CH_2F_2 e CD_2F_2 tem dimensão 24×5 .

A espécie de simetria B_1 tem duas bandas fundamentais ativas no infravermelho e quatro elementos do tensor polar não nulos: $P_{xx}^{(C)}$, $P_{xx}^{(H/D)}$, $P_{xz}^{(H/D)}$ e $P_{xx}^{(F)}$. A projeção bidimensional das componentes principais, dos elementos do tensor polar de simetria B_1 , como uma função dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais desta espécie de simetria, contém 100% da variância total dos dados. Isto quer dizer que não existe nenhuma perda de informação estatística para os dados do tensor polar, nesta projeção bidimensional. A matriz de dados dos elementos do tensor polar para esta espécie de simetria tem dimensão 8×4 .

A espécie de simetria B_2 possui duas bandas fundamentais ativas no infravermelho e quatro elementos do tensor polar não nulos $P_{yy}^{(C)}$, $P_{yy}^{(H/D)}$, $P_{yy}^{(F)}$ e $P_{yz}^{(F)}$. Assim como para a espécie de simetria B_1 , uma projeção bidimensional exata dos dados do tensor polar quadridimensional é obtida, usando as componentes principais extraídas da matriz de dados 8×4 . As matrizes de dados para as três espécies de simetria são dadas no apêndice 1.

9.4. Resultados e discussões

As equações das componentes principais, para os elementos do tensor polar de simetria B_1 , estão na tabela 9.1.

TABELA 9.1. Equações dos escores das componentes principais para os elementos do tensor polar de CH_2F_2 e CD_2F_2 ^a.

Espécie de simetria A_1

$$\begin{aligned} \text{CP1} &= 0.79P_{zz}^{(C)} - 0.02P_{zx}^{(H)} + 0.05P_{zz}^{(H)} + 0.43P_{zy}^{(F)} - 0.44P_{zz}^{(F)} \quad (81.1\%)^b \\ \text{CP2} &= 0.51P_{zz}^{(C)} - 0.06P_{zx}^{(H)} - 0.39P_{zz}^{(H)} - 0.75P_{zy}^{(F)} + 0.14P_{zz}^{(F)} \quad (11.1\%) \\ \text{CP3} &= 0.06P_{zz}^{(C)} - 0.44P_{zx}^{(H)} - 0.56P_{zz}^{(H)} + 0.46P_{zy}^{(F)} + 0.53P_{zz}^{(F)} \quad (4.3\%) \\ \text{CP4} &= -0.08P_{zz}^{(C)} - 0.90P_{zx}^{(H)} + 0.30P_{zz}^{(H)} - 0.19P_{zy}^{(F)} - 0.26P_{zz}^{(F)} \quad (3.5\%) \end{aligned}$$

Espécie de simetria B_1

$$\begin{aligned} \text{CP1} &= 0.94P_{xx}^{(C)} - 0.25P_{xx}^{(H)} + 0.03P_{xz}^{(H)} - 0.22P_{xx}^{(F)} \quad (85.7\%) \\ \text{CP2} &= 0.01P_{xx}^{(C)} - 0.48P_{xx}^{(H)} - 0.73P_{xz}^{(H)} + 0.48P_{xx}^{(F)} \quad (14.3\%) \end{aligned}$$

Espécie de simetria B_2

$$\begin{aligned} \text{CP1} &= 0.86P_{yy}^{(C)} - 0.02P_{yy}^{(H)} - 0.42P_{yy}^{(F)} + 0.30P_{yz}^{(F)} \quad (93.85\%) \\ \text{CP2} &= -0.40P_{yy}^{(C)} + 0.57P_{yy}^{(H)} - 0.39P_{yy}^{(F)} + 0.61P_{yz}^{(F)} \quad (6.15\%) \end{aligned}$$

a) o simbolo "H" e padrao para ambos atomos hidrogenio e deuterio.

b) Porcentagem da variancia para os componentes principais.

A representação dos escores das componentes principais dos elementos do tensor polar como uma função dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais é mostrada na figura 9.1. Quanto menor a distância entre pares de pontos, um para cada molécula isotopicamente relacionada, maior é a invariância entre os elementos do tensor polar, para as combinações de sinais associadas com estes pontos. Vê-se claramente nesta figura, que o conjunto de sinais (++) correspondente a $\partial p / \partial Q_6$ e $\partial p / \partial Q_7$ positivos, corresponde ao par de maior invariância isotópica dos valores dos elementos do tensor

polar de simetria B_1 . O tamanho dos símbolos nesta figura é igual a aproximadamente duas vezes o desvio padrão estimado nos escores das componentes principais.

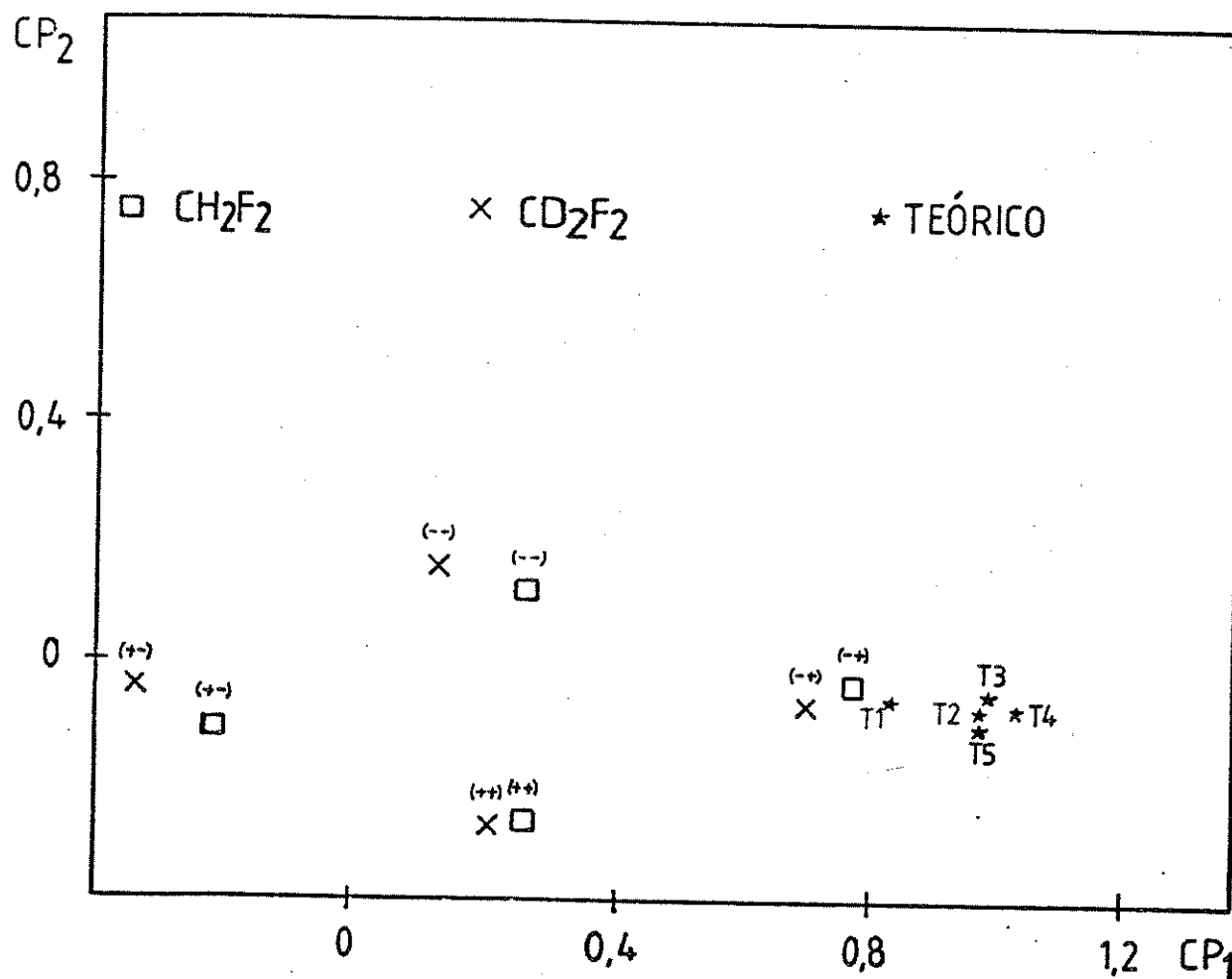


Figura 9.1. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais para a espécie de simetria B_1 dos elementos do tensor polar do fluoreto de metileno. T1 = MP2/6-311+G(d,p), T2 = 6-3111G**, T3 = 6-31G*, T4 = 6-31G e T5 = 4-31G.

Embora a combinação de sinais (++) tenha elementos do tensor polar que melhor satisfazem o critério de invariância isotópica, outros pares, como a alternativa (-+), podem também ser considerados invariantes, se os erros nos elementos do tensor polar forem duas ou tres vezes maiores que os valores dados por KNS⁽⁵⁵⁾. Usando terminologia estatística, somente o conjunto de sinais (++) tem par de valores de tensor polar isotopicamente invariantes, num nível de confiança de erro, enquanto que a alternativa (-+) pode ser aceita também por este critério, usando um nível de confiança de erro maior.

Por outro lado, todos os cálculos de orbitais moleculares *ab initio*, dados aqui, têm valores de tensor polar próximos aos valores do conjunto de sinais (-+) para CH_2F_2 e CD_2F_2 . Isto pode ser visto tanto na figura 9.1, como na tabela 9.2, onde foram listados resultados de orbitais moleculares e os valores experimentais preferidos dos elementos do tensor polar. Além disso, a representação das componentes principais dos valores teóricos dos elementos do tensor polar a nível Hartree-Fock, 6-3111G**, 6-31G*, 6-31G⁽⁵⁴⁾, 4-31G, na figura 9.1, correspondendo aos pontos T_2 , T_3 , T_4 e T_5 , respectivamente, não são sensíveis ao conjunto de base utilizado para o cálculo de orbitais moleculares. O ponto T_1 , que corresponde ao cálculo MP2/6-31+G(d,p) é ainda mais próximo do conjunto (-+).

TABELA 9.2. Valores dos elementos do tensor polar para CH_2F_2 e CD_2F_2 experimentais preferidos e calculados por métodos de orbitais moleculares. (Unidades em eletrons).

Espécie de simetria B_1

		$P^{(C)}_{xx}$	$P^{(H)}_{xx}$	$P^{(H)}_{xz}$	$P^{(F)}_{xx}$
CH_2F_2	(++)	0.262	0.141	0.105	-0.272
CD_2F_2	(++)	0.209	0.159	0.110	-0.263
média	(++)	0.236	0.150	0.110	-0.268
desvio padrão		± 0.037	± 0.013	± 0.005	± 0.006
CH_2F_2	(--)	0.732	-0.094	-0.048	-0.272
CD_2F_2	(--)	0.659	-0.058	-0.024	-0.272
média	(--)	0.700	-0.076	-0.036	-0.272
desvio padrão		± 0.052	± 0.025	± 0.017	± 0.000
T1 ^a		0.786	-0.087	-0.035	-0.306
T2		0.924	-0.111	-0.027	-0.353
T3		0.936	-0.132	-0.040	-0.336
T4		0.980	-0.110	-0.050	-0.380
T5		0.924	-0.078	-0.033	-0.383
T6		0.546	0.015	-0.049	-0.287

Espécie de simetria B_2

		$P^{(C)}_{yy}$	$P^{(H)}_{yy}$	$P^{(F)}_{yy}$	$P^{(F)}_{yz}$
CH_2F_2	(+-)	1.458	0.018	-0.746	0.363
CD_2F_2	(+-)	1.391	0.013	-0.708	0.333
média	(+-)	1.425	0.016	-0.727	0.348
desvio padrão		± 0.047	± 0.004	± 0.027	± 0.022
T1		1.658	-0.009	-0.821	0.384
T2		1.706	-0.014	-0.838	0.383
T3		1.661	-0.031	-0.800	0.359
T4		1.520	-0.020	-0.740	0.270
T5		1.502	-0.017	-0.734	0.258
T6		1.056	-0.021	-0.507	0.179

tabela 9.2. (continuação)

Espécie de simetria A_1

		$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zx}^{(H)}$	$P_{zz}^{(H)}$	$P_{zy}^{(F)}$	$P_{zz}^{(F)}$
CH_2F_2	(-O--)	0.946	-0.086	0.010	0.233	-0.483
CD_2F_2	(-+--)	0.896	-0.124	-0.001	0.202	-0.447
média		0.921	-0.106	0.005	0.218	-0.465
desvio padrão		± 0.035	± 0.026	± 0.008	± 0.022	± 0.025
T1		1.146	-0.107	-0.030	0.251	-0.543
T2		1.287	-0.105	-0.027	0.293	-0.619
T3		1.279	-0.092	-0.047	0.284	-0.592
T4		1.240	-0.090	-0.020	0.200	-0.600
T5		1.181	-0.071	-0.011	0.171	-0.579
T6		0.741	-0.030	0.018	0.082	-0.388

(a) T1=MP2/6311+G(d,p)⁽⁹⁾, T2=6-3111g**, T3=6-31G*, T4=6-31g⁽⁵⁴⁾,
 T5=4-31G e T6=AM1.

A figura 9.2 mostra a representação bidimensional dos escores das componentes principais dos elementos do tensor polar de simetria B_2 , como uma função dos sinais de $\partial p / \partial Q_8$ e $\partial p / \partial Q_9$. Este gráfico, dos escores das duas primeiras componentes principais dos elementos do tensor polar de simetria B_2 , como especificado na tabela 9.1, explica 100% da variância dos dados do tensor polar desta espécie de simetria. A combinação de sinais preferida, (+-), indicando $\partial p / \partial Q_8$ positivo e $\partial p / \partial Q_9$ negativo, é claramente, isotopicamente invariante e em excelente concordância com os resultados de orbitais moleculares. Os valores experimentais preferidos e os calculados por orbitais moleculares dos elementos do tensor polar desta espécie de simetria estão na tabela 9.2. O tamanho dos símbolos desta figura é aproximadamente duas vezes o desvio padrão nos escores das componentes principais.

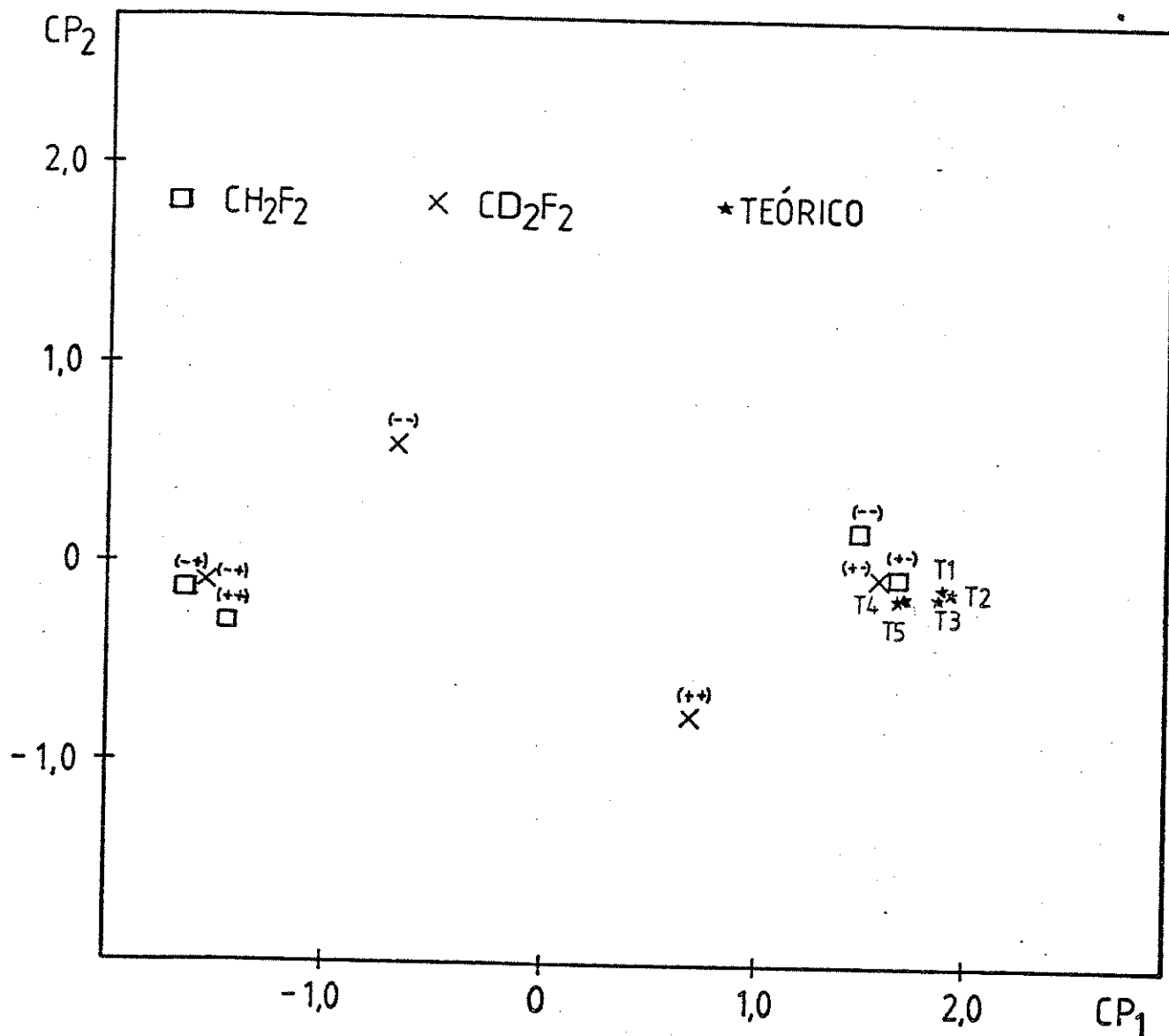


Figura 9.2. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais para a espécie de simetria B_2 dos elementos do tensor polar para o fluoreto de metileno.

T1 = MP2/6-311+G(d,p), T2 = 6-3111G**, T3 = 6-31G*,

T4 = 6-31G e T5 = 4-31G.

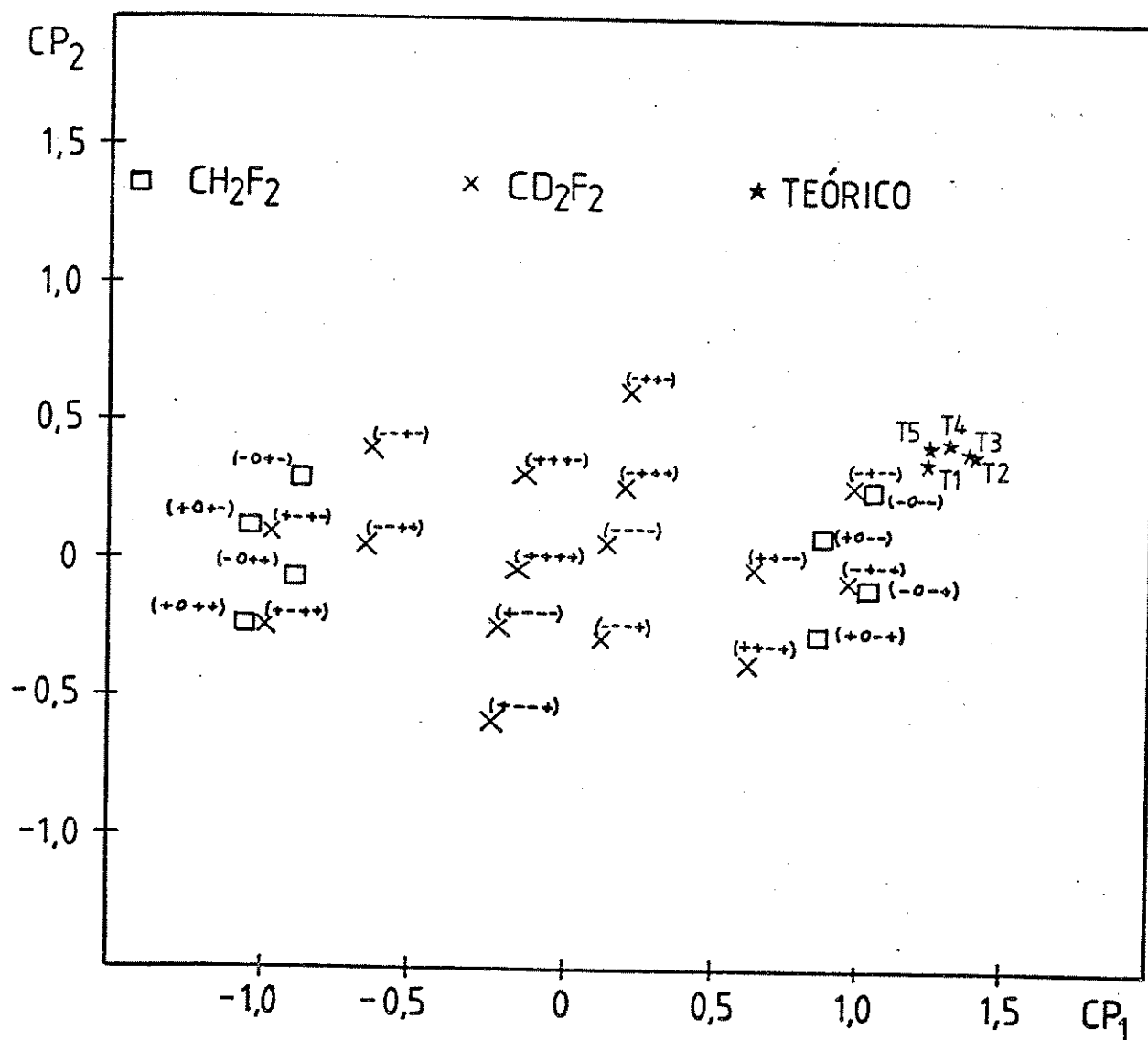


Figura 9.3. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais para a espécie de simetria A_1 dos elementos do tensor polar para o fluoreto de metileno.

T1 = MP2/6-311+G(d,p), T2 = 6-3111G**, T3 = 6-31G*,

T4 = 6-31G e T5 = 4-31G.

A projeção bidimensional dos escores das duas primeiras componentes principais dos elementos do tensor polar de simetria A_1 , como uma função dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais de simetria A_1 ($\partial p / \partial Q_i$, $i = 1, 2, 3$ e 4), mostrada na figura 9.3, é uma representação aproximada do espaço pentadimensional do tensor polar de simetria A_1 , desde que somente 92,2% da variância total é explicada pelas duas primeiras componentes principais, dados na tabela 9.1. Apesar disto, podemos ver facilmente que os conjuntos de sinais $(-0--)^H$ e $(-+---)^D$ são isotopicamente invariantes e em boa concordância com os resultados de orbitais moleculares. Nesta figura, o tamanho dos símbolos é igual a aproximadamente o desvio padrão dos escores das componentes principais. As figuras 9.4 e 9.5 representam, respectivamente, os escores das primeira e terceira componentes principais, com um desvio padrão em CP_1 e dois em CP_3 , e o gráfico dos escores da primeira e quarta componentes principais, onde o tamanho dos símbolos é aproximadamente um desvio padrão em CP_1 e quatro em CP_4 .

A combinação de sinais preferida, $(-0--)(-+)(+-)^H$ e $(-+---)(-+)(+-)^D$, baseada nos resultados de orbitais moleculares para CH_2F_2 e CD_2F_2 corresponde a dados de tensor polar, para os quais um estiramento $C-X$ ($X=F, H$) provoca uma distorção no momento dipolar, para o qual o átomo X estirado torna-se mais negativo. Este sentido de distorção no momento dipolar tem sido encontrado para os outros fluorometanos.

A combinação de sinais alternativa, $(-0--)(++)(+-)^H$ e

$(-+---)(++)(+-)^D$, leva a interpretação de que o átomo de hidrogênio da molécula alcança polaridade mais positiva durante a fase positiva do estiramento antissimétrico C-H.

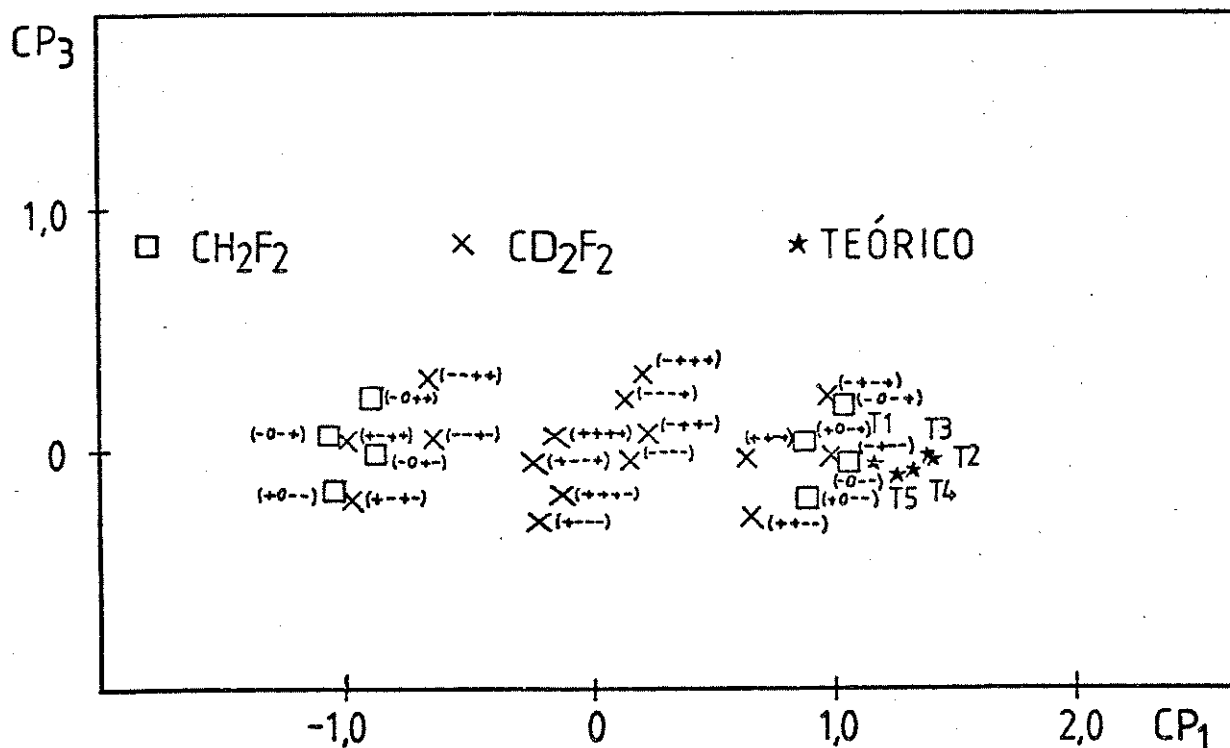


Figura 9.4. Gráfico dos escores das primeira e terceira componentes principais para a espécie de simetria A_1 dos elementos do tensor polar do fluoreto de metileno. T1 = MP2/6-311+G(d,p), T2 = 6-311G**, T3 = 6-31G*, T4 = 6-31G e T5 = 4-31G.

Considerando que a primeira combinação de sinais tem valores de tensor polar, indicando mudança de distorções similares à dos outros fluorometanos, pode-se esperar que as derivadas dipolares médias, \bar{P}_α , e as cargas atômicas efetivas, χ_α , para

Os modelos de eletronegatividade^(48,49) foram desenvolvidos, baseando-se nos valores de tensor polar para as moléculas CH_4 , CH_3I , CH_3Br , CH_3Cl , CH_3F , CHCl_3 , CHF_3 e CF_4 . Os dados para CH_2F_2 foram, propositadamente, deixados de lado das equações de modelamento devido ao problema da ambigüidade de sinais discutido aqui. A última coluna, na tabela 9.3, contém valores para as derivadas dipolares médias e para as cargas efetivas, obtidas a partir de quatro equações do modelo de eletronegatividade: a equação 5 da referência 48, as equações 2 e 3 da referência 49 e a equação descrita abaixo,

$$\bar{P}_\alpha = 0.634 - 0.0945E_\alpha \quad (9.1)$$

onde $\alpha = \text{H, F}$, que possui coeficiente de correlação 0,982. Esta é uma equação de regressão linear simples das derivadas dipolares médias, \bar{P}_α sobre as eletronegatividades de Mulliken-Jaffé⁽⁵¹⁾, E_α , que foi calculada usando dados para todos os halometanos acima, exceto para CH_2F_2 . Os valores preditos pelos modelos de eletronegatividade estão em muito melhor concordância com os valores das invariantes do conjunto de sinais preferido $(-0--)(-+)(+-)^{\text{H}}$ e $(-+--)(-+)(+-)^{\text{D}}$, do que com os valores obtidos do conjunto de sinais alternativo. Isto é especialmente verdadeiro, para os valores de \bar{P}_C , χ_C , \bar{P}_H e χ_H .

TABELA 9.3. Derivadas dipolares médias e cargas efetivas para os conjuntos de sinais preferido e alternativo de CH_2F_2 e os valores preditos pelo modelo de eletronegatividade. (Unidades em eletrons).

	Sinais Preferidos ^a	Sinais Alternativos ^b	Modelos de Eletronegatividade
\bar{p}_C	1.017	0.849	0.992 ^c
χ_C	1.060	0.986	1.123 ^d
\bar{p}_F	-0.491	-0.483	-0.517 ^e
χ_F	0.572	0.568	0.505 ^d
\bar{p}_H	-0.017	0.059	-0.044 ^e
χ_H	0.075	0.125	0.079 ^d

a) Sinais preferidos $(-O--)(-+)(+-)^H$ e $(-+---)(-+)(+-)^D$.

b) Sinais alternativos $(-O--)(++)(+-)^H$ e $(-+---)(++)(+-)^D$.

c) Calculado usando a equação 5 da referencia 48.

d) Calculado usando as equações 2 e 3 da referencia 49.

e) Calculado usando a equação (9.1).

9.5. Conclusões

Os erros propagados nos valores dos tensores polares para CH_2F_2 e CD_2F_2 são, provavelmente, maiores do que os estimados, desde que os erros nas coordenadas normais devidos à anarmonicidades e aproximações no campo de força, tanto quanto o de outras fontes de erros sistemáticos, são extremamente difíceis de serem avaliados e não foram incluídos nos erros estimados utilizados. Se isto é verdadeiro para o estudo vibracional de CH_2F_2 , ambos os conjuntos de sinais discutidos podem ser considerados como tendo valores de tensores polares isotopicamente

invariantes. Então, os conjuntos de sinais $(-0--)(-+)(+-)^H$ e $(-+--)(-+)(+-)^D$ são fortemente preferidos, baseando-se nos resultados de orbitais moleculares.

CAPITULO 10

CONCLUSÃO

O formalismo do tensor polar tem resultado num dramático desenvolvimento na aplicação e interpretação de intensidades vibracionais. O conceito de derivadas do momento dipolar, como propriedades atômicas em moléculas mais do que como propriedades de ligação química, tem permitido previsões de intensidade bem sucedidas, baseando-se em procedimentos de transferibilidade⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾ e na formulação de modelos simples de eletronegatividade^(48,49), explicando a soma total de intensidades de metanos substituídos. Estes mesmos modelos também predizem que as somas de intensidades de isômeros rotacionais são as mesmas, e explicam a surpreendente regularidade encontrada para derivadas de moléculas do tipo X_2CY ($X = F, Cl, Br$ e $Y = O, S$). Além disso, o formalismo do tensor polar permite naturalmente o tratamento das contribuições rotacionais, que dificultam as interpretações baseadas nos valores das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas de simetria.

Entretanto, o formalismo do tensor polar sofre de uma inconveniência menos grave, para tratamento usando coordenadas de simetria. Análises feitas no espaço de coordenadas de simetria têm, em geral, dimensões menores do que as feitas no espaço de coordenadas cartesianas atômicas. Por exemplo, em nossas aplicações para as moléculas de simetria C_{3v} , triclorometano, bromometano e fluorometano, para as espécies de simetria A_1 e E .

os espaços de coordenadas de simetria são tridimensionais, enquanto os correspondentes espaços de coordenadas cartesianas atômicas têm quatro e cinco dimensões, respectivamente, após eliminar as redundâncias triviais impostas pela simetria molecular. A condição da conservação de carga, $\sum_{\alpha} P_{\alpha}^{(0)} = 0$, está embutida nos valores dos elementos do tensor polar, complicando a análise de intensidades. Técnicas quimiométricas, tais como a análise de componentes principais, são especialmente eficientes ao eliminar redundâncias, permitindo reduções para espaços de ordem menor e facilitando representações gráficas dos resultados de intensidade vibracional.

A análise de componentes principais dos tensores polares de CHCl_3 e CDCl_3 , mostra que os erros propagados nos resultados para tensores polares para a espécie de simetria A_1 , a partir dos erros nas intensidades vibracionais para estas moléculas, são cerca de três vezes menores do que os esperados, quando baseados nos erros assumindo determinações em replicata. Para CH_2F_2 e CD_2F_2 , os valores dos erros propagados nos tensores polares devem ser maiores do que os erros estimados, desde que estes últimos não incluem todas as fontes de erro possíveis. Neste caso, podemos considerar que ambos os conjuntos de sinais, escolhidos para esta última molécula, têm tensores polares isotopicamente invariantes e, então, os conjuntos $(-0--)(-+)(+-)^H$ e $(-+--)(-+)(+-)^D$ são fortemente preferidos pelos resultados de orbitais moleculares.

Como foi mostrado aqui, a análise de componentes principais parece ser uma ferramenta muito útil para analisar a ambigüidade dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação

às coordenadas normais. Representações gráficas bidimensionais aproximam a orientação espacial de todas as possíveis combinações de sinais, para todas as moléculas isotopicamente relacionadas, bem como suas posições relativas com respeito aos valores *ab initio* calculados. Conflitos aparentes entre diferentes critérios para atribuição dos sinais, podem ser analisados graficamente, permitindo decisões mais seguras acerca dos sinais das derivadas. Além disso, o impacto destas ambiguidades no sinal das derivadas pode ser medido pelas variâncias associadas às componentes principais que discriminam entre os sinais destas derivadas. Em geral, não podemos determinar o sinal das derivadas obtidas usando intensidades fracas; entretanto, a vantagem nesta situação é que podemos considerar todas as alternativas de conjuntos de sinais indeterminados como estimativas de valores do tensor polar verdadeiro. Os erros estimados, obtidos deste modo, podem ser comparados com os erros estimados nos elementos do tensor polar, propagados a partir dos erros nas medidas de intensidade, coordenadas normais e outras fontes de erros sistemáticos.

Procedimentos análogos aos realizados aqui podem ser feitos com qualquer par de moléculas relacionadas isotopicamente, com hidrogênio e deutério, de mesma simetria, desde que as medidas experimentais necessárias sejam disponíveis e confiáveis, tornando mais simples a análise de intensidades vibracionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Overend, em M. Davies (ed.), *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Cap. X, Elsevier, Amsterdam, 1963.
2. W. B. Person e J. H. Newton, *J. Chem. Phys.* 61(3), 1040 (1974).
3. S. Abbate e M. Gussoni, *Chem. Phys.* 40, 385 (1979).
4. G. Zerbi, em W. B. Person e G. Zerbi (ed.), *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Cap. III, Elsevier, Amsterdam, 1982.
5. B. Crawford, em W. B. Person e G. Zerbi (ed.), *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Cap. I, Elsevier, Amsterdam, 1982.
6. M. Gussoni, em W. B. Person e G. Zerbi (ed.), *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Cap. V, Elsevier, Amsterdam, 1982.
7. G. Riley, S. Suzuki e W. J. Orville-Thomas, em W. B. Person e G. Zerbi (ed.), *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Cap. VIII, Elsevier, Amsterdam, 1982.
8. C. Sosa e H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 86(12), 6937 (1987).
9. G. L. Fox e H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 92(7), 4351 (1990).
10. W. B. Person e K. Kubulat, *J. Mol. Struct.* 224, 225 (1990).
11. S. Kondo e S. Saeki, *J. Chem. Phys.* 76(2), 809 (1982).
12. D. L. Massart et al., *Chemometrics: a textbook*, Elsevier, Amsterdam, 1982.
13. K. V. Mardia, J. T. Kent e J. M. Bibby, *Multivariate Analysis*, Academic Press, New York, 1979.

14. J.C.Decius, G.B.Mast, *J.Mol.Spectrosc.* 70, 294 (1978).
15. J.F.Biarge, J.Herranz, J.Morcillo, *An.Real.Soc.Esp.Fis. y Quim.* (Madrid) A57, 81 (1961).
16. J.Morcillo, L.J.Zamorano, J.M.V.Heredia, *Spectrochim.Acta* 22, 1969 (1966).
17. A.B.M.S.Bassi, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, (1975).
18. M.M.C.Ferreira, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, (1984).
19. E.B.Wilson, Jr., J.C.Decius, P.C.Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1955.
20. C.Eckart, *Phys.Rev.* 47, 552 (1935).
21. W.T.King, G.B.Mast e P.P.Blanchette, *J.Chem.Phys.* 56(9), 4440 (1972).
22. K.Kim, *J.Chem.Phys.* 88, 2394 (1984).
23. M.M.C.Ferreira, comunicação particular.
24. I.S.Scarminio, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1989.
25. a) R.D.Amos, *Chem.Phys.Lett.* 108, 185 (1984). b) Y.Yamaguchi, M.Frisch, J.Gaw, H.F.Schaefer e J.S.Binkley, *J.Chem.Phys.* 84, 2262 (1986).
26. GAUSSIAN/86, M.J.Frisch, J.S.Binkley, H.B.Schlegel, K.Raghavachari, C.F.Melius, R.L.Martin, J.J.P.Stewart, F.W.Bobrowicz, C.M.Rohlfing, L.R.Kahn, D.J.Defrees, R.Seeger, R.A.Whitehead, D.J.Fox, E.M.Fleuder e J.A.Pople, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh PA. 1984

27. M.N.Ramos, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1982.
28. S.Wold, *Pattern Recognition*, 8, 127 (1976).
29. I.S.Scarminio e R.E.Bruns, *Trends.Anal.Chem.* 8, 326 (1989).
30. C.A.Bennett e N.L.Franklin, *Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry*, Cap. III, John Willey & Sons, New York, 1954.
31. J.W.Russell, C.D.Needham, J.Overend, *J.Chem.Phys.* 45(9), 3383 (1966).
32. R.E.Bruns, em W.B.Person e G.Zerbi (ed.), *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, pág. 143-158, Elsevier, Amsterdam, 1982.
33. B.Barros Neto, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1980.
34. D.L.I.Brown, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1981.
35. E.Suto, M.M.C.Ferreira e R.E. Bruns, aceito para publicação no *J.Comp.Chem.*
36. K.Kim e W.T.King, *J.Chem.Phys.* 80, 978 (1984).
37. A.Ruoff e H.Burger, *Spectrochim.Acta* A26, 989 (1970).
38. A.J. van Straten e W.M.A.Smit, *J.Chem.Phys.* 67(3), 970 (1977).
39. R.E.Bruns e B.B.Neto, *J.Chem.Phys.* 69(7), 3374 (1978).
40. A.D.Dickson, I.M.Mills e B.L.Crawford, Jr., *J.Chem.Phys.* 27, 445 (1957).
41. J.H.Newton e W.B.Person, *J.Chem.Phys.* 64(7), 7036 (1976).
42. M.M.C.Ferreira, comunicação particular.

43. C. DiLauro e I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* 21, 386 (1966).
44. C. E. Blom e A. Müller, *J. Mol. Spectrosc.* 70, 449 (1978).
45. P. A. Steiner e W. Gordy, *J. Mol. Spectrosc.* 21, 291 (1966).
46. J. I. Duncan, D. C. McKean e G. K. Speirs, *Mol. Phys.* 24, 553 (1972).
47. D. F. Eggers, *J. Mol. Struct.* 31, 367 (1976).
48. B. B. Neto, I. S. Scarminio e R. E. Bruns, *J. Chem. Phys.* 89, 1887 (1988).
49. B. B. Neto e R. E. Bruns, *J. Phys. Chem.* 94, 1764 (1990).
50. J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.* 69, 3284 (1965).
51. J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 2^a-ed., Harper & Row, New York, 1975.
52. J. H. Newton, R. A. Levine e W. B. Person, *J. Chem. Phys.* 67, 3282 (1977).
53. W. B. Person, em W. B. Person e G. Zerbi (ed.), *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, pág. 67-95, Elsevier, Amsterdam, 1982.
54. K. Kim e C. W. Park, *J. Mol. Struct.* 161, 297 (1987).
55. S. Kondo, T. Nakanaga e S. Saeki, *J. Chem. Phys.* 78, 5409 (1980).
56. M. Mizuno e S. Saeki, *Spectrochim. Acta* A32, 1077 (1976).
57. B. B. Neto, M. N. Ramos e R. E. Bruns, *J. Chem. Phys.* 85, 4515 (1986).
58. B. J. Krohn, W. B. Person e J. Overend, *J. Chem. Phys.* 65, 969 (1976).
59. B. J. Krohn, W. B. Person e J. Overend, *J. Chem. Phys.* 67, 5091 (1977).

APENDICE 1

MATRIZES DE DADOS DOS ELEMENTOS DO TENSOR POLAR (unidades em elétrons)

TABELA A.1.1. Matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria A_1 para CHCl_3 e CDCl_3 .

SINAL	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(H)}$	$P_{zx}^{(Cl)}$	$P_{zz}^{(cl)}$
H+++	0,136	0,033	0,171	-0,056
H-++	0,175	-0,002	0,172	-0,058
H+--	-0,237	-0,004	-0,033	0,080
H++-	0,199	0,038	0,032	-0,079
H---+	-0,199	-0,038	-0,032	0,079
H-+-	0,237	0,004	0,033	-0,080
H+--	-0,175	0,002	-0,172	0,058
H---	-0,136	-0,033	-0,171	0,056
D+++	0,146	0,043	0,167	-0,063
D-++	0,169	0,023	0,167	-0,064
D+--	-0,218	-0,032	-0,062	0,083
D++-	0,195	0,052	0,061	-0,082
D---+	-0,195	-0,052	-0,061	0,082
D-+-	0,218	0,032	0,062	-0,082
D+--	-0,169	-0,023	-0,167	0,064
D---	-0,146	-0,043	-0,167	0,063

TABELA A.1.2. Matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria E para CHCl_3 e CDCl_3 .

SINAL	$P^{(C)}_{xx}$	$P^{(H)}_{xx}$	$P^{(Cl)}_{xx}$	$P^{(Cl)}_{xz}$	$P^{(Cl)}_{yy}$
H-+-	-1,140	0,051	0,612	-0,125	0,113
H++-	-0,940	-0,191	0,586	-0,240	0,167
H---	0,931	0,186	-0,548	0,400	-0,197
H-++	-1,146	0,051	0,580	-0,126	0,149
H+--	1,131	-0,055	-0,574	0,285	-0,143
H+++	-0,946	-0,191	0,555	-0,241	0,203
H---+	0,924	0,186	-0,580	0,399	-0,161
H+++	1,125	-0,055	-0,606	0,284	-0,107
D-+-	-1,139	0,047	0,613	-0,127	0,114
D++-	-0,256	-0,475	0,314	-0,280	0,173
D---	0,248	0,467	-0,275	0,438	-0,202
D-++	-1,145	0,047	0,581	-0,129	0,151
D+--	1,131	-0,055	-0,574	0,285	-0,143
D+++	-0,262	-0,475	0,282	-0,281	0,209
D---+	0,242	0,467	-0,307	0,436	-0,166
D+++	1,124	-0,055	-0,606	0,284	-0,107

TABELA A.1.3. Matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria A_1 para CH_3Br e CD_3Br .

SINAL	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(Br)}$	$P_{zx}^{(H)}$	$P_{zz}^{(D)}$
H+++	-0,397	0,335	-0,104	0,021
H-++	-0,538	0,334	0,053	0,068
H+--	-0,100	0,425	-0,057	-0,108
H++-	0,241	-0,423	-0,100	0,061
H---	-0,241	0,423	0,100	-0,061
H+-+	0,100	-0,4225	0,057	0,108
H+--	0,538	-0,334	-0,053	-0,068
H---	0,397	-0,335	0,104	-0,021
D+++	-0,343	0,306	-0,116	0,012
D-++	-0,499	0,309	0,047	0,063
D+--	0,067	0,329	-0,049	-0,132
D++-	0,089	-0,332	-0,114	0,081
D---	-0,089	0,332	0,114	-0,081
D+-+	-0,067	-0,329	0,049	0,132
D+--	0,499	-0,309	-0,047	-0,063
D---	0,343	-0,306	0,116	-0,012

TABELA A.1.4. Matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria E para CH_3Br e CD_3Br

SINAL	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(Br)}$	$P_{xx}^{(H)}$	$P_{xz}^{(H)}$	$P_{yy}^{(H)}$
H+++	0,185	-0,131	-0,005	-0,086	-0,030
H-++	0,073	-0,131	0,071	-0,062	-0,032
H+--	0,054	-0,144	-0,028	-0,040	0,088
H++-	0,332	-0,213	-0,022	0,002	-0,058
H---+	-0,058	-0,144	0,049	-0,016	0,086
H--+	0,220	-0,213	0,055	0,026	-0,060
H+--	0,201	-0,225	-0,044	0,047	0,060
H---	0,089	-0,225	0,033	0,071	0,058
D+++	0,171	-0,139	0,005	-0,071	-0,026
D-++	0,070	-0,139	0,073	-0,050	-0,027
D+--	0,058	-0,145	-0,023	-0,039	0,081
D++-	0,255	-0,197	-0,001	-0,005	-0,038
D---+	-0,043	-0,145	0,044	-0,180	0,081
D--+	0,154	-0,196	0,066	0,016	-0,038
D+--	0,142	-0,202	-0,029	0,027	0,070
D---	0,041	-0,202	0,038	0,048	0,069

TABELA A.1.5. Matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria A_1 , com intensidades $RNO^{(31)}$, para CH_3F e CD_3F .

SINAL	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(F)}$	$P_{zx}^{(H)}$	$P_{zz}^{(H)}$
H+++	-0.733	0.894	-0.098	-0.054
H--+	-0.887	0.882	0.076	0.002
H+-+	-0.661	0.915	-0.086	-0.085
H++-	0.816	-0.903	-0.088	0.029
H---+	-0.816	0.903	0.088	-0.029
H--+	0.661	-0.915	0.086	0.085
H+--	0.887	-0.882	-0.076	-0.002
H---	0.733	-0.894	0.098	0.054
D+++	-0.727	1.007	-0.140	-0.093
D--+	-0.951	1.008	0.084	-0.019
D+-+	0.292	0.546	-0.022	-0.279
D++-	-0.068	-0.547	-0.202	0.205
D---+	0.068	0.547	0.202	-0.205
D--+	-0.292	-0.546	0.022	0.279
D+--	0.951	-1.008	-0.084	0.019
D---	0.727	-1.007	0.140	0.093

TABELA A.1.6. Matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria E com intensidades $RNO^{(94)}$, para CH_3F e CD_3F .

SINAL	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xx}^{(H)}$	$P_{xz}^{(H)}$	$P_{yy}^{(H)}$
H+++	0.364	-0.196	-0.095	-0.108	-0.017
H-++	-0.021	-0.196	0.166	-0.022	-0.022
H+++	0.263	-0.212	-0.115	-0.068	0.081
H++-	0.467	-0.261	-0.104	-0.058	-0.033
H---+	-0.122	-0.211	0.146	0.018	0.076
H--+	0.082	-0.261	0.158	0.028	-0.038
H+--	0.366	-0.277	-0.124	-0.018	0.064
H---	-0.019	-0.277	0.138	0.068	0.059
D+++	0.373	-0.203	-0.093	-0.102	-0.020
D-++	-0.054	-0.197	0.185	-0.013	-0.018
D+++	0.257	-0.200	-0.121	-0.080	0.083
D++-	0.413	-0.237	-0.096	-0.073	-0.022
D---+	-0.170	-0.193	0.158	0.009	0.084
D--+	-0.014	-0.231	0.183	0.016	-0.020
D+--	0.297	-0.234	-0.123	-0.051	0.081
D---	-0.130	-0.227	0.156	0.038	0.082

TABELA A.1.7. Matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria A_1 com intensidades $KS^{(11)}$, para CD_3F^a .

SINAL	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(F)}$	$P_{zx}^{(H)}$	$P_{zz}^{(H)}$
D+++	-0.683	0.960	-0.144	-0.092
D-++	-0.917	0.961	0.090	-0.015
D+--	0.289	0.520	-0.031	-0.270
D++-	-0.055	-0.521	-0.203	0.192
D---+	0.055	0.521	0.203	-0.192
D-+-	-0.289	-0.520	0.031	0.270
D+--	0.917	-0.961	-0.090	0.015
D---	0.683	-0.960	0.144	0.092

a) CH_3F tem mesmos valores de RNO na tabela A.1.5.

TABELA A.1.8. Matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria E , com intensidades $KS^{(11)}$, para CD_3F^a .

SINAL	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xx}^{(H)}$	$P_{xz}^{(H)}$	$P_{yy}^{(H)}$
D+++	0.321	-0.159	-0.091	-0.140	-0.017
D-++	-0.108	-0.153	0.189	-0.051	-0.015
D+--	0.207	-0.156	-0.118	-0.118	0.084
D++-	0.465	-0.281	-0.100	-0.036	-0.023
D---+	-0.222	-0.149	0.162	-0.029	0.085
D-+-	0.036	-0.275	0.181	0.053	-0.021
D+--	0.351	-0.278	-0.126	-0.014	0.078
D---	-0.078	-0.272	0.154	0.075	0.079

a) CH_3F tem mesmos valores de RNO na tabela A.1.6.

TABELA A.1.9. Matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria B_1 para CH_2F_2 e CD_2F_2 .

SINAIS	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(H)}$	$P_{xz}^{(H)}$	$P_{xx}^{(F)}$
H++	0.262	0.141	0.105	-0.272
H--	0.732	-0.094	-0.048	-0.272
H+-	-0.199	0.186	-0.026	-0.087
H--	0.271	-0.048	-0.178	-0.088
D++	0.209	0.159	0.110	-0.263
D--	0.659	-0.058	-0.024	-0.272
D+-	-0.313	0.184	-0.079	-0.027
D--	0.138	-0.033	-0.213	-0.036

TABELA A.1.10. Matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria B_2 para CH_2F_2 e CD_2F_2 .

SINAIS	$P_{yy}^{(C)}$	$P_{yy}^{(H)}$	$P_{yy}^{(F)}$	$P_{yz}^{(F)}$
H++	-1.111	-0.014	0.691	-0.758
H--	-1.358	0.000	0.679	-0.676
H+-	1.458	0.018	-0.746	0.363
H--	1.211	0.153	-0.759	0.446
D++	0.884	-0.385	-0.057	-0.353
D--	-1.303	0.019	0.632	-0.631
D+-	1.391	0.013	-0.708	0.333
D--	-0.796	0.417	-0.019	0.055

TABELA A.1.11. Matriz de dados dos elementos do tensor polar de simetria A_1 para CH_2F_2 e CD_2F_2 .

SINAIS	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zx}^{(H)}$	$P_{zz}^{(H)}$	$P_{zy}^{(F)}$	$P_{zz}^{(F)}$
H+0++	-0.946	0.086	-0.010	-0.233	0.483
H-0++	-0.723	-0.093	-0.121	-0.237	0.482
H+0--	0.547	0.092	0.106	0.622	-0.379
H+0+-	-0.770	0.087	0.005	-0.618	0.380
H-0--	0.770	-0.087	-0.005	0.618	-0.380
H-0+-	-0.547	-0.092	-0.106	-0.622	0.379
H+0--	0.723	0.093	0.121	0.237	-0.482
H-0--	0.946	-0.086	0.010	0.233	-0.483
D++++	-0.107	0.299	-0.120	0.059	0.174
D----	0.107	-0.299	0.120	-0.059	-0.174
D+++	0.318	0.001	-0.311	0.068	0.152
D+---	-0.318	-0.001	0.311	-0.068	-0.152
D+---	-0.896	0.124	0.001	-0.202	0.447
D+---	0.896	-0.124	-0.001	0.202	-0.447
D+---	0.302	0.175	0.158	0.574	-0.309
D+---	-0.302	-0.175	-0.158	-0.574	0.309
D+---	0.062	0.298	-0.088	-0.322	0.057
D+---	-0.062	-0.298	0.088	0.322	-0.057
D+---	-0.471	-0.174	-0.190	-0.193	0.426
D+---	0.471	0.174	0.190	0.193	-0.426
D+---	0.727	-0.124	-0.033	0.583	-0.330
D+---	-0.727	0.124	0.033	-0.583	0.330
D+---	0.487	0.000	-0.279	-0.314	0.036
D+---	-0.487	0.000	0.279	0.314	-0.036

APENDICE 2

ERROS ESTIMADOS NOS ESCORES DAS COMPONENTES PRINCIPAIS (veja capítulo 5). (unidades em elétrons).

TABELA A.2.1. Desvio padrão estimado nos escores das três primeiras componentes principais de simetria A_1 para o clorofórmio.

	CP_1	CP_2	CP_3
$CHCl_3$	0,005	0,007	0,002
$CDCl_3$	0,012	0,015	0,005

TABELA A.2.2. Desvio padrão estimado nos escores das três primeiras componentes principais de simetria E para o clorofórmio.

	CP_1	CP_2	CP_3
$CHCl_3$	0,009	0,004	0,009
$CDCl_3$	0,007	0,003	0,008

TABELA A.2.3. Desvio padrão estimado nos escores das três primeiras componentes principais de simetria A_1 para o brometo de metila.

	CP_1	CP_2	CP_3
CH_3Br	0,003	0,003	0,001
CD_3Br	0,003	0,003	0,001

TABELA A.2.4. Desvio padrão estimado nos escores das três primeiras componentes principais de simetria E para o brometo de metila.

	CP ₁	CP ₂	CP ₃
CH ₃ Br	0,003	0,002	0,001
CD ₃ Br	0,002	0,001	0,001

TABELA A.2.5. Desvio padrão estimado nos escores das três primeiras componentes principais de simetria A₁ para o fluoreto de metila.

	CP ₁	CP ₂	CP ₃
CH ₃ FCRNO	0,048	0,044	0,006
CD ₃ FCRNO	0,050	0,045	0,010
CH ₃ FKSD	0,048	0,044	0,006
CD ₃ FKSD	0,013	0,012	0,005

TABELA A.2.6. Desvio padrão estimado nos escores das três primeiras componentes principais de simetria E para o fluoreto de metila.

	CP ₁	CP ₂	CP ₃
CH ₃ FCRNO	0,015	0,008	0,005
CD ₃ FCRNO	0,024	0,011	0,013
CH ₃ FKSD	0,015	0,008	0,006
CD ₃ FKSD	0,008	0,004	0,004

TABELA A.2.7. Desvio padrão estimado nos escores das duas primeiras componentes principais de simetria B_1 para o fluoreto de metileno.

	CP ₁	CP ₂
CH ₂ F ₂	0,025	0,018
CD ₂ F ₂	0,028	0,021

TABELA A.2.8. Desvio padrão estimado nos escores das duas primeiras componentes principais de simetria B_2 para o fluoreto de metileno.

	CP ₁	CP ₂
CH ₂ F ₂	0,081	0,049
CD ₂ F ₂	0,044	0,030

TABELA A.2.9. Desvio padrão estimado nos escores das quatro primeiras componentes principais de simetria A_1 para o fluoreto de metileno.

	CP ₁	CP ₂	CP ₃	CP ₄
CH ₂ F ₂	0,071	0,055	0,031	0,017
CD ₂ F ₂	0,062	0,045	0,025	0,017

APENDICE 3

MATRIZES DOS ESCORES DAS COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ELEMENTOS DO TENSOR POLAR. (unidades em elétrons).

TABELA A.3.1. Matriz dos escores das componentes principais dos elementos do tensor polar de simetria A_1 para CHCl_3 e CDCl_3 .

SINAL	CP_1	CP_2	CP_3
H+++	0,213	-0,079	0,010
H---	0,242	-0,063	-0,031
H+-+	0,234	0,091	-0,028
H++-	0,206	0,075	0,013
H---	-0,213	0,079	-0,010
H+--	-0,242	0,063	0,031
H-+-	-0,234	-0,091	0,028
H--+	-0,206	-0,075	-0,013
D+++	0,223	-0,069	0,019
D---	0,240	-0,059	-0,005
D+-+	-0,237	-0,059	-0,002
D++-	0,219	0,049	0,026
D---	-0,223	0,069	-0,019
D+--	-0,240	0,059	0,005
D-+-	0,237	0,059	0,002
D--+	-0,219	-0,049	-0,026

TABELA A.3.2. Matriz dos escores das componentes principais dos elementos do tensor polar de simetria E para CHCl_3 e CDCl_3 .

SINAL	CP_1	CP_2	CP_3
H--	-1,287	-0,206	-0,023
H++	-1,154	0,106	-0,024
H---	1,167	-0,181	-0,023
H--+	-1,282	-0,203	0,025
H+-	1,300	0,131	-0,024
H+++	-1,149	0,109	0,024
H---+	1,172	-0,178	0,025
H+-+	1,305	0,134	0,025
D--	-1,288	-0,201	-0,023
D++	-0,478	0,515	-0,024
D---	0,490	-0,585	-0,024
D--+	-1,283	-0,199	0,025
D+-	1,300	0,131	-0,024
D+++	-0,473	0,518	0,025
D---+	0,495	-0,581	0,025
D+-+	1,305	0,134	0,024

TABELA A.3.3.. Matriz dos escores das componentes principais dos elementos do tensor polar de simetria A_1 para CH_3Br e CD_3Br .

SINAL	$\text{CP}_1(83,8)^a$	$\text{CP}_2(13,3)$	$\text{CP}_3(2,9)$
H+++	-0.515	-0.068	0.104
H--+	-0.610	-0.183	-0.053
H+-+	-0.381	0.240	0.057
H++-	0.475	-0.124	0.100
H---+	-0.475	0.124	-0.100
H+--	0.381	-0.240	-0.057
H+---	0.610	0.183	0.053
H---	0.515	0.068	-0.104
D+++	-0.457	-0.046	0.116
D--+	-0.565	-0.170	-0.047
D+++	-0.197	0.302	0.049
D++-	0.305	-0.178	0.114
D---+	-0.305	0.178	-0.114
D+--	0.197	-0.302	-0.049
D+---	0.565	0.170	0.047
D---	0.457	0.046	-0.116
STO-6G	0.599	0.111	0.056
CNDO	-1.138	0.130	0.024
AM1	0.733	0.059	0.059

a) Entre parenteses o valor da porcentagem da variancia total

TABELA A.3.4. Matriz dos escores das componentes principais dos elementos do tensor polar de simetria E para CH_3Br e CD_3Br .

SINAL	CP1(68.6)	CP2(20.2)	CP3(11.2)
H+++	0.196	-0.005	0.023
H--+	0.089	0.013	-0.061
H++-	0.039	-0.100	0.039
H+-+	0.358	-0.101	-0.019
H---+	-0.068	-0.082	-0.045
H+--	0.251	-0.083	-0.104
H+---	0.201	-0.194	-0.002
H---	0.093	-0.176	-0.087
D+++	0.183	-0.016	0.006
D--+	0.086	-0.001	-0.069
D++-	0.045	-0.096	0.033
D+-+	0.276	-0.087	-0.030
D---+	-0.052	-0.081	-0.041
D+--	0.178	-0.072	-0.103
D+---	0.138	-0.167	-0.002
D---	0.041	-0.152	-0.076
STO-6G	0.042	-0.102	-0.036
CNDO	-0.079	0.007	0.087
AM1	-0.134	-0.050	-0.089

TABELA A.3.5. Matriz dos escores das componentes principais para a espécie de simetria A_1 , intensidades RNO, para o fluoreto de metila.

SINAL	CP1(92.7) ^a	CP2(6.4)	CP3(0.9)
H+++	-1.157	-0.022	-0.098
H-++	-1.241	-0.153	0.084
H+--	-1.130	0.055	-0.090
H++-	1.215	0.076	-0.092
H---+	-1.215	-0.076	0.092
H--+	1.130	-0.055	0.090
H+--	1.241	0.153	-0.084
H---	1.157	0.022	0.098
D+++	-1.244	0.058	-0.144
D-++	-1.380	-0.121	0.090
D+--	-0.259	0.626	-0.059
D++-	0.395	-0.447	-0.176
D---+	-0.395	0.447	0.176
D--+	0.259	-0.626	0.059
D+--	1.380	0.121	-0.090
D---	1.244	-0.058	0.144
T1 ^a	1.332	0.243	-0.091
T2	1.489	0.233	-0.086
T3	1.218	0.182	-0.066
T4	0.788	0.157	-0.055
T5	0.776	0.106	-0.000

a) entre parenteses a variancia explicada. Veja texto para simbolos.

TABELA A.3.6. Matriz dos escores das componentes principais de simetria A_1 , intensidades KS, para o fluoreto de metila.

SINAL	CP1(92.8)	CP2(6.1)	CP3(1.1)
H+++	-1.157	-0.016	-0.099
H-++	-1.242	-0.150	0.080
H+--	-1.130	0.061	-0.090
H++-	1.215	0.074	-0.090
H---+	-1.215	-0.074	0.090
H-+-	1.130	-0.061	0.090
H+--	1.242	0.150	-0.080
H---	1.157	0.016	0.099
D+++	-1.179	0.071	-0.148
D-++	-1.323	-0.121	0.093
D+--	-0.238	0.607	-0.055
D++-	0.381	-0.415	-0.187
D---+	-0.381	0.415	0.187
D-+-	0.238	-0.607	0.055
D+--	1.323	0.121	-0.093
D---	1.179	-0.071	0.148
T1	1.333	0.240	-0.085
T2	1.490	0.230	-0.081
T3	1.219	0.179	-0.062
T4	0.788	0.155	-0.051
T5	0.776	0.103	0.000

TABELA A.3.7. Matriz dos escores das componentes principais para a espécie de simetria E, intensidades RNO, para o fluoreto de metila.

SINAL	CP1(91.4)	CP2(6.1)	CP3(2.5)
H+++	0.378	-0.090	-0.106
H-++	-0.094	-0.123	-0.117
H+--	0.293	0.025	-0.149
H++-	0.463	-0.137	-0.197
H---+	-0.179	-0.008	-0.158
H--+	-0.010	-0.170	-0.208
H+---	0.378	-0.023	-0.239
H---	-0.094	-0.057	-0.250
D+++	0.384	-0.097	-0.116
D-++	-0.133	-0.120	-0.120
D+--	0.293	0.033	-0.131
D++-	0.415	-0.114	-0.165
D---+	-0.224	0.008	-0.135
D--+	-0.102	-0.137	-0.169
D+---	0.324	0.016	-0.180
D---	-0.194	-0.009	-0.184
T1	0.453	-0.040	-0.231
T2	0.530	-0.065	-0.270
T3	0.470	-0.053	-0.314
T4	0.452	-0.099	-0.261
T5	0.188	-0.094	-0.228

TABELA A.3.8. Matriz dos escores das componentes principais para a espécie de simetria E, intensidades KS, para o fluoreto de metila.

SINAL	CP1(87.0)	CP2(8.1)	CP3(4.9)
H+++	0.382	-0.126	0.010
H--+	-0.088	-0.171	0.023
H+-+	0.298	-0.091	-0.107
H+-	0.471	-0.223	-0.008
H---+	-0.173	-0.136	-0.094
H--+	0.000	-0.269	0.005
H+--	0.387	-0.188	-0.124
H---	-0.084	-0.234	-0.111
D+++	0.347	-0.075	0.030
D--+	-0.172	-0.112	0.039
D+-+	0.256	-0.011	-0.080
D+-	0.465	-0.245	-0.030
D---+	-0.262	-0.048	-0.070
D--+	-0.054	-0.282	-0.020
D+--	0.374	-0.182	-0.140
D---	-0.144	-0.219	-0.130
T1	0.461	-0.190	-0.105
T2	0.540	-0.234	-0.109
T3	0.481	-0.262	-0.147
T4	0.463	-0.250	-0.078
T5	0.197	-0.231	-0.065

TABELA A.3.9. Matriz dos escores das componentes principais dos elementos do tensor polar de simetria B_1 para CH_2F_2 e CD_2F_2 .

SINAL	CP ₁	CP ₂
H++	0,276	-0,272
H--	0,771	-0,043
H+-	-0,215	-0,115
H--	0,281	0,114
D++	0,219	-0,281
D--	0,695	-0,078
D+-	-0,336	-0,047
D--	0,140	0,156

TABELA A.3.10. Matriz dos escores das componentes principais dos elementos do tensor polar de simetria B_2 para CH_2F_2 e CD_2F_2 .

SINAL	CP ₁	CP ₂
H++	-1,469	-0,357
H--	-1,651	-0,126
H+-	1,671	-0,064
H--	1,489	0,167
D++	0,676	-0,763
D--	-1,571	-0,092
D+-	1,588	-0,073
D--	-0,659	0,598

TABELA A.3.11. Matriz dos escores das componentes principais dos elementos do tensor polar de simetria A_1 para CH_2F_2 e CD_2F_2 .

SINAL	CP ₁	CP ₂	CP ₃	CP ₄
H+0++	-1,058	-0,245	0,058	-0,087
H-0++	-0,885	-0,074	0,209	0,024
H+0--	0,869	-0,284	0,021	-0,112
H-0--	-1,042	0,113	-0,172	0,001
H+0+-	1,042	-0,113	0,172	-0,001
H-0+-	-0,869	0,284	-0,021	0,112
H+0--	0,885	0,074	-0,209	-0,024
H-0--	1,058	0,245	-0,058	0,087
D++++	-0,145	-0,045	0,049	-0,351
D-+++	0,198	0,255	0,305	-0,169
D+--+	-0,989	-0,254	0,034	-0,118
D+-+-	0,626	-0,390	-0,044	-0,161
D+++-	-0,126	0,299	-0,196	-0,253
D---+	-0,646	0,046	0,289	0,064
D-++-	0,970	-0,090	0,212	0,021
D-+-+	0,218	0,599	0,060	-0,071
D+---	-0,218	-0,599	-0,060	0,071
D+--+	-0,970	0,090	-0,212	-0,021
D+--+	0,646	-0,046	-0,289	-0,064
D----	0,126	-0,299	0,196	0,253
D---+	-0,626	0,390	0,044	0,161
D-++-	0,989	0,254	-0,034	0,118
D+---	-0,198	-0,255	-0,305	0,169
D----	0,145	0,045	-0,049	0,351